

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE SCIENCES ET GÉNIE DES MATERIAUX
LIGNOCELLULOSIQUES

PAR
BENOIT BIDEAU

ÉLABORATION D'UN COMPOSITE CONDUCTEUR À BASE DE
POLYPYRROLE ET DE NANOFIBRES DE CELLULOSE

AOÛT 2012

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Avant-propos

L'industrie papetière canadienne tente actuellement de refaire surface après avoir été touchée de plein fouet par la crise économique. Pour cela elle doit faire face à la concurrence des pays émergents de l'Asie et de l'Amérique du Sud dans le secteur des papiers impression-écriture, notamment la forte diminution de la demande en papier journal. Elle doit donc se tourner vers de nouveaux marchés comme des papiers à plus haute valeur ajoutée ou de matériaux composites afin de revenir sur le devant de la scène mondiale des pâtes et papiers. Cependant, la perte de leurs chiffres d'affaires et les restructurations ont fortement affaibli l'industrie, qui se doit désormais de prendre des risques et investir dans des nouveaux marchés.

La production de nanofibres de cellulose est une avenue très intéressante. Le Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques (CRML) a développé au cours des deux dernières années un procédé de fabrication de nanofibres de cellulose par une oxydation de la pâte Kraft avec le catalyseur TEMPO. Grâce au développement d'un sonoréacteur pilote en continu, ils sont en mesure de produire à large échelle des nanofibres de cellulose fortement fonctionnalisées en surface en milieu alcalin. La richesse de ces nanofibres, contrairement à la nanocellulose cristalline, réside en la conservation des régions amorphes, d'une forte présence de groupements carboxyliques sur sa structure.

Au-delà de la production à large échelle de nanocellulose ou de nanofibres de cellulose, la question primordiale vise à entrevoir les prolongements d'une recherche vers les applications de celles-ci. Dans le cadre de notre projet, il est donc envisagé de produire des films conducteurs à base de polypyrrole et de nanocelluloses avec un caractère biodégradable.

Remerciements

Je remercie le Professeur Claude Daneault, titulaire de la Chaire de recherche du Canada sur la fabrication de papiers à valeur ajoutée, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire ainsi que dans son équipe et pour la confiance qu'il m'a accordé. Je tiens également à lui témoigner ma gratitude pour toute l'aide qu'il m'a fournie lors de mon arrivée et au cours de mon stage.

Je tiens à remercier également très sincèrement et chaleureusement le Dr Khalil Houssein Jradi, mon maître de stage pour tout ce qu'il a pu m'apporter au cours de ces derniers mois, pour la disponibilité, la patience, le soutien et les discussions constructives qu'il a su m'accorder afin que j'avance dans le bon chemin, ainsi que pour tous ses encouragements. Je lui souhaite beaucoup de bonheur et de réussite pour la suite, en espérant qu'il trouve rapidement un poste de titulaire.

Je veux aussi remercier Mme Agnès Lejeune, pour le support technique qu'elle m'a apporté pour l'observation des produits par microscopie électronique.

Je remercie aussi toute l'équipe du Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques (CRML), pour toute la sympathie, les conseils avisés et la bonne humeur qu'elle a véhiculée au cours de mes 5 mois de stage effectués.

Je termine en remerciant le Professeur François Brouillette, pour toute l'aide et la patience qu'il a consentie afin que nous puissions suivre les cours de la maîtrise en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques.

Résumé

Le projet de production de nanocellulose à grande échelle par l'équipe de recherche du professeur Claude Daneault, ne pourra se faire sans avoir démontré sa quelconque utilité sur le marché économique. C'est dans cette optique que s'est articulé mon travail afin de mettre en avant une des voix de valorisation de ces nanocelluloses. Nous avons travaillé plus précisément sur le développement d'un nanocomposite conducteur biodégradable.

Nous nous sommes proposé dans ce travail de développer une technique simple et écologique permettant la conception d'un matériau composite conducteur. Nous avons étudié l'influence des nanofibres de cellulose, du pyrrole, de la température, de la durée de polymérisation et l'ajout d'additifs dans le matériau composite. L'étude de ces paramètres nous a permis de déterminer les meilleures conditions pour le développement d'un film composite conducteur avec des propriétés mécaniques acceptables.

L'ajout de ce renfort (nanofibres), au sein de la matrice de polypyrrole a permis d'obtenir des films intéressants, de part leurs propriétés mécaniques, électriques et de leur caractère biodégradable. Des comparaisons ont été effectuées avec des fibres oxydées, afin d'étudier l'apport des nanofibres de cellulose au composite.

Notre étude a ensuite été élargie à l'ajout d'additifs dans les matériaux conducteurs afin d'améliorer certaines propriétés du composite.

L'objectif de ce travail visait l'étude de l'incorporation des nanofibres de cellulose dans une matrice de polypyrrole en vue de son utilisation en tant que matériau conducteur biodégradable pour des applications dans le domaine énergétique.

Mots Clés: Nanocellulose, polypyrrole, composite, conducteur, biodégradable, propriétés mécaniques, additifs.

Table des matières

Avant-propos.....	ii
Remerciements.....	iii
Résumé.....	iv
Table des matières.....	v
Listes des Figures.....	ix
Liste des tableaux.....	xii
Liste des équations.....	xiii
Liste des abréviations.....	xiv
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 Problématique.....	1
1.2 L'approche de ce projet.....	2
1.3 Objectifs et stratégie de recherche.....	2
Chapitre 2 - Revue de la littérature.....	4
2.1 Nanofibres de cellulose.....	4
2.1.1 Description et propriétés.....	4
2.1.2 Méthodes de préparation des NFC.....	7
2.1.2.1 Traitement mécanique.....	7
2.1.2.2 Bioprocédés.....	8
2.1.2.3 Ionisation de la surface des microfibrilles.....	9
2.1.2.4 Applications.....	12
2.1.2.5 Nanofibres de cellulose dans l'environnement.....	13
2.2 Polypyrrole.....	14
2.2.1 Synthèse.....	14
2.2.1.1 Choix de l'amorceur.....	15
2.2.1.2 Dopant (contre-ion).....	16
2.2.1.3 Durée de polymérisation.....	16

2.2.2	Mécanismes de conductivité électronique	16
2.2.3	Solubilité du polypyrrole	18
2.2.4	Applications.....	18
2.3	Composite à base de cellulose et de polypyrrole	18
2.3.1	Définition d'un nanocomposite	18
2.3.2	Synthèse	20
2.3.3	Caractéristiques du composite	21
2.3.4	Applications.....	21
2.4	Composites conducteurs	22
2.4.1	Composite à partir de cellulose algale	22
2.4.2	Composite à partir de cellulose bactérienne	22
2.4.3	Composite à partir de carboxyméthyle cellulose	23
2.4.4	Textiles conducteurs	23
Chapitre 3 - Matériels et méthodes		25
3.1	Formation de groupements carboxyles sur la pâte.....	25
3.1.1	Oxydation au 4-acétamido-TEMPO de la pâte Kraft	25
3.1.2	Dosages des groupements carboxyles.....	26
3.1.3	Calcul de la siccité	26
3.2	Fabrication de nanofibres de cellulose.....	27
3.2.1	Dispersion et quantification des nanofibres de cellulose.....	27
3.2.2	Précipitation des nanofibres de cellulose.....	28
3.2.3	Lyophilisation	28
3.3	Synthèse du polypyrrole.....	29
3.4	Synthèse du composite.....	29
3.4.1	Conditions opératoires	29
3.5	Techniques d'analyses	30
3.5.1	Spectroscopie Infrarouge FTIR.....	30
3.5.2	Analyse thermogravimétrique (TGA).....	31
3.5.3	XPS (X-Ray Photoélectron Spectroscopy)	31
3.5.4	Microscopie à balayage électronique (MEB).....	32
3.5.5	Porosimétrie	33
3.5.6	Essais mécaniques unidirectionnels.....	34

3.5.7	Mesures électriques	36
3.5.7.1	Conductivité	36
3.5.7.2	Résistance.....	37
Chapitre 4 - Résultats et discussion		38
4.1	Introduction.....	38
4.2	Caractérisation des fibres oxydées (FO) et des NFC	39
4.2.1	Dosage des carboxylates	40
4.2.2	Degré de polymérisation (DP)	41
4.2.3	Caractérisation des NFC	42
4.2.4	Analyse thermogravimétrique.....	43
4.2.5	Microscopie électronique à transmission des fibres	45
4.2.6	Analyse par spectroscopie infrarouge	46
4.3	Optimisation des conditions de synthèse du polypyrrole.....	48
4.3.1	Étude cinétique de la polymérisation.....	48
4.3.2	Variation de l'oxydant et du monomère	50
4.3.3	Choix de l'oxydant	52
4.3.4	Influence du pH	53
4.3.5	Analyse du polypyrrole par FTIR	54
4.3.6	Bilan de la polymérisation	56
4.4	Composite conducteur à base de polypyrrole et de NFC	57
4.4.1	Interaction NFC-PPy.....	58
4.4.1.1	Mesures XPS.....	58
4.4.1.2	Microscopie électronique à balayage	62
4.4.1.3	Analyse infrarouge	66
4.4.2	Caractérisation des propriétés du composite	67
4.4.2.1	Stabilité thermique	67
4.4.2.2	Essais mécaniques.....	69
4.4.2.3	Porosimétrie	70
4.4.3	Analyse des paramètres sur le composite	73
4.4.3.1	Étude cinétique sur la synthèse du composite avec des NFC.....	73
4.4.3.2	Proportion de NFC dans le composite	75

4.4.3.3	Effet du pH sur les NFC	77
4.4.3.4	Effet du pH sur le composite.....	78
4.4.4	Utilisation d'additifs	79
4.4.4.1	Polyvinyl alcool (PVA).....	80
4.4.4.2	Glycérol	85
4.4.4.3	Comparaison des niveaux de performance.....	86
4.5	Étude comparative sur les composites à base de NFC et de FO	87
4.5.1	Composite à base de fibres oxydées	87
4.5.1.1	Étude cinétique sur le composite à base de fibres oxydées.....	87
4.5.1.2	Stabilité thermique	88
4.5.1.3	Essais mécaniques.....	89
4.5.1.4	Effet du PVA.....	90
4.5.1.5	Microscopie électronique à balayage	91
4.5.2	Composite NFC – composite FO.....	91
4.5.2.1	Le renfort dans le composite	91
4.5.2.2	Stabilité thermique	92
Chapitre 5 - Conclusions.....		94
5.1	Recommandations.....	95
Bibliographie.....		97
Annexes.....		107
Annexe 1. Analyse XPS : Courbes de déconvolution des pics de l'azote dans le PPy et le composite		107
Annexe 2. Analyse XPS : Courbes de déconvolution des pics de l'oxygène dans les NFC, le PPy et le composite		108
Annexe 3. Analyse XPS : Courbes de déconvolution des pics du carbone dans les NFC, le PPy et le composite		109
Annexe 4. Image MEB du composite NFC-PPy		110

Listes des Figures

Figure 2.1	Structure de la cellulose.....	5
Figure 2.2	Structure d'une fibre de cellulose.....	5
Figure 2.3	Représentation des NFC et NCC.....	7
Figure 2.4	Méthode de préparation des nanocelluloses.....	10
Figure 2.5	Structure du 4-acétamido-TEMPO et du TEMPO.....	11
Figure 2.6	Oxydation de la cellulose par le 4-acétamido-TEMPO.....	11
Figure 2.7	Réaction de polymérisation du pyrrole par voie chimique.....	15
Figure 2.8	Schéma explicatif de la théorie des bandes d'énergie pour des matériaux : (a) <i>isolants</i> , $E_g > 2 \text{ eV}$; (b) <i>semi-conducteurs</i> , $E_g \approx 1 \text{ eV}$; (c) <i>conducteurs</i> , $E_g = 0 \text{ eV}$	17
Figure 2.9	Concept de dispersion et de distribution dans les nanocomposites: (a) mauvaises dispersion et distribution, (b) mauvaise dispersion et bonne distribution, (c) bonne dispersion et mauvaise distribution et (d) bonnes dispersion et distribution.....	20
Figure 3.1	Montage pour la titration des carboxylates.....	26
Figure 3.2	Fabrication de NFC via l'oxydation TEMPO.....	27
Figure 3.3	Spectrophotomètre infrarouge Perkin Elmer System 2000 FT-IR.....	30
Figure 3.4	Spectromètre de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	32
Figure 3.5	Porosimètre Autosorb-1 (Quantachrome instruments).....	34
Figure 3.6	Appareillage pour les mesures de traction.....	34
Figure 3.6	Courbe de déformation.....	35
Figure 3.7	Conductimètre.....	36
Figure 3.8	Multimètre digital.....	37
Figure 4.1	Dosage conductimétrique des carboxylates présents sur les NFC.....	40
Figure 4.2	Image MET des NFC après traitement mécanique de la pâte oxydée.....	42
Figure 4.3	Stabilité thermique de la pâte Kraft et de ses dérivés.....	43
Figure 4.4	Image MET des fibres oxydées et des nanofibres de cellulose.....	45
Figure 4.5	Spectre FTIR des FO et des NFC.....	47
Figure 4.6	Étude cinétique de la polymérisation du pyrrole.....	49
Figure 4.7	Évolution de la coloration de la solution.....	49

Figure 4.8	Effet de la quantité de pyrrole (a) et d'oxydant (b) sur la résistance du polymère	51
Figure 4.9	Conductivité en fonction de l'oxydant et de la température.....	52
Figure 4.10	Film de polypyrrole à pH 13,5.....	53
Figure 4.11	Spectre FTIR du polypyrrole synthétisé à 4 et 25°C	55
Figure 4.12	Spectre FTIR du polypyrrole synthétisé durant 3 et 120 min à 4°C et en présence de FeCl ₃	56
Figure 4.13	Images MEB des particules de polypyrrole obtenues par polymérisation de pyrrole en présence d'un oxydant (FeCl ₃)	57
Figure 4.14	Spectres des énergies de liaison au sein des différents échantillons	58
Figure 4.15	Graphique du pourcentage des atomes dans nos échantillons	59
Figure 4.16	Schéma d'une molécule de polypyrrole.....	60
Figure 4.17	Schéma d'une chaîne de cellulose oxydée.....	61
Figure 4.18	Image MEB de cellulose oxydée	63
Figure 4.19	Image MEB du polypyrrole	63
Figure 4.20	Image MEB de la topographie du composite	64
Figure 4.21	Image MEB d'une NFC recouverte de polypyrrole.....	65
Figure 4.22	Image MEB d'une zone de fissuration du composite.....	65
Figure 4.23	Spectre FTIR du composite conducteur et de ses composants (NFC et PPy)	66
Figure 4.24	Stabilité thermique du renfort (NFC), de la matrice (PPy) et du composite.....	68
Figure 4.25	Effet du % de NFC sur les propriétés mécaniques du composite NFC+PPy.....	69
Figure 4.26	Film composite conducteur avec 42% de NFC	70
Figure 4.27	Isotherme de la surface spécifique en fonction de la taille des pores de nos échantillons	72
Figure 4.28	Isotherme de la distribution des pores en fonction de leur taille	72
Figure 4.29	Étude cinétique sur la synthèse du composite à partir des NFC.....	74
Figure 4.30	Cinétique de formation du composite à base de NFC	74
Figure 4.31	Stabilité thermique du composite en fonction de la proportion de NFC ...	77
Figure 4.32	Spectre FTIR des NFC seules et en présence de fer	78
Figure 4.33	Effet du pH sur la résistance du composite	79
Figure 4.34	Influence du PVA sur la résistance du composite	80

Figure 4.35	Stabilité thermique du composite avec ou sans PVA.....	81
Figure 4.36	Pourcentage des atomes dans nos échantillons.....	82
Figure 4.37	Spectre FTIR des composites en présence de PVA.....	83
Figure 4.38	Effet de l'ajout de PVA sur les propriétés mécaniques du composite.....	84
Figure 4.39	Inclinaison d'un film composite conducteur en présence de PVA.....	84
Figure 4.40	Isotherme de la surface spécifique en fonction de la taille des pores de nos échantillons	85
Figure 4.41	Effet des agents de couplage sur la résistance du composite.....	86
Figure 4.42	Étude cinétique sur la synthèse du composite à partir des FO	87
Figure 4.43	Courbe de la stabilité thermique des FO et des NFC	88
Figure 4.44	Effet du pourcentage de FO sur les propriétés mécaniques du composite	89
Figure 4.45	Effet du PVA sur la résistance du composite à base de FO.....	91
Figure 4.46	Image MEB du composite à base de FO	92
Figure 4.47	Influence du renfort (nature et proportion) sur la résistance du composite	93
Figure 4.48	Comparaison entre NFCet FO (renfort) sur la stabilité thermique du composite	93

Liste des tableaux

Tableau 2.1	Caractéristiques des nanocelluloses selon la méthode de fabrication et la source.	6
Tableau 3.1	Paramètres ayant évolués durant les tests.....	29
Tableau 4.1	Degré de polymérisation de la pâte Kraft avant et après oxydation TEMPO	42
Tableau 4.2	Températures de dégradation maximale du matériel cellulosique après traitement physicochimique (DTG).....	44
Tableau 4.3	Bandes de vibrations observées dans le spectre FTIR de la cellulose oxydée (NFC et FO).	46
Tableau 4.4	Influence du pH sur la résistance.....	53
Tableau 4.5	Bandes de vibration observées dans la structure de polypyrrole	54
Tableau 4.6	Surface spécifique de nos échantillons.....	71
Tableau 4.7	Proportion des différents constituant au sein du composite	76
Tableau 4.8	Effet de l'ajout du matériel cellulosique (NFC ou FO) sur les propriétés mécaniques du composite conducteur	90

Liste des équations

$\text{Siccité} = 100 - [(m_{\text{sec}} / m_{\text{humide}}) \times 100]$	Équation 3.1 26
$h_v = E_c + E_l + W_s$	Équation 3.2 32
$G = \sigma [S / L]$	Équation 3.3 36
$G = 1 / R$	Équation 3.4 37
$R = \rho [1 / S]$	Équation 3.5 37
$X = [C (\text{NaOH}) (V_2 - V_1)] / m_{\text{pâte}}$	Équation 4.1 41

Liste des abréviations

APS	Ammonium persulfate [persulfate d'ammonium]
ATG	Analyse thermogravimétrique
CMC	Carboxyméthyle cellulose
DP	Degré de polymérisation
DFT	Density functional theory [théorie de la fonctionnelle de la densité]
FO	Fibre oxydée
IR	Infrarouge
MCC	Microcrystalline Cellulose [Cellulose microcristalline]
MFC	Microfibrillated Cellulose [Cellulose microfibrillée]
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
NCC	Nanocellulose cristalline
NFC	Nanofibres de cellulose
PPy	Polypyrrole
PVA	Polyvinyl alcool [alcool polyvinylique]
TEMPO	2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle
Tm	Température de dégradation maximale
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy [spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X]

Chapitre 1 - Introduction

L'industrie papetière canadienne fait actuellement face à d'importants défis afin de sortir de la crise qui la touche depuis bientôt une décennie. Même si elle commence à donner des signes de reprise modeste, il lui faudra encore du temps avant de voir cesser la restructuration qui la secoue. Néanmoins, il est nécessaire pour les entreprises de réinvestir et recentrer leurs activités vers des pôles plus porteurs, afin de ne pas céder trop de marchés aux pays émergents dans le secteur du bois [1].

Parmi ces pôles, nous pouvons citer la nanocellulose pour l'élaboration de produits à haute valeur ajoutée tels que des matériaux composites, des papiers de sécurité etc.

1.1 Problématique

La mise en œuvre des matériaux composites biodégradables à base de la biomasse forestière est une avenue intéressante pour les industriels d'un point de vue performance, environnemental et économique. De plus, l'utilisation au quotidien de matériaux d'emballage à forte teneur en polymères synthétiques non dégradables ou qui nécessitent des années pour disparaître, envahissent de plus en plus notre environnement. Il devient donc primordial de trouver des solutions pour réduire nos quantités de déchets et la pollution qui résulte de ces matériaux [2].

L'emploi de matériau à base de cellulose pour remplacer ces polymères synthétiques en totalité ou partiellement s'avère une des solutions pour faire face aux problèmes environnementaux mais aussi industriels qui en découlent.

Leur utilisation est également une alternative prometteuse pour contrer l'épuisement des ressources fossiles, les émissions des gaz à effet de serre et l'éternel problème de la gestion des déchets.

1.2 L'approche de ce projet

Compte tenu de leur grande fonctionnalité, de leurs surfaces spécifiques élevées, de leurs excellentes propriétés mécaniques et optiques, et de leur caractère non toxique, les nanofibres de cellulose (NFC) ouvrent la porte à de nombreuses applications industrielles dans le domaine des matériaux : matériaux conducteurs, matériaux plastiques biodégradables, films barrières, stockage de mémoire et capacité magnétiques, etc.

De telles fibres naturelles présentent l'avantage de posséder de très nombreux sites réactifs (hydroxyle et carboxyle) grâce notamment à la méthode d'oxydation TEMPO, qui permet la formation de groupements carboxyles sur la chaîne de cellulose en position C₆ [3]. De plus, ce type de modification permet à la cellulose de conserver sa structure amorphe et cristalline (amorphe pour la réactivité chimique; cristalline pour la rigidité) contrairement à la nanocellulose cristalline. Les récents travaux entrepris par l'équipe de recherche du professeur Claude Daneault, ont démontré que nous pouvions produire des nanofibres de cellulose à une échelle industrielle grâce à un réacteur ultrasonique pilote construit et développé dans les laboratoires du CRML.

1.3 Objectifs et stratégie de recherche

L'objectif général du programme de recherche est de développer des produits haute performance à base de nanofibres de cellulose dans le domaine des matériaux composites et plus spécifiquement pour mon projet de recherche des matériaux conducteurs.

Les polypyrroles constituent le polymère conducteur le plus promoteur puisque ce matériau possède une très bonne conductivité électrique, une bonne stabilité et est facile à synthétiser par voie chimique en milieu aqueux. Par contre, une fois synthétisé, il est sous forme d'une poudre granulaire dont il est très difficile d'en obtenir un film ayant de bonnes propriétés mécaniques. L'incorporation des nanofibres de cellulose (renfort) dans cette matrice de polypyrrole devient une stratégie intéressante à réaliser, pour l'obtention de films conducteurs à faible coût. Cette stratégie vise ainsi à élaborer un composite

conducteur à base de polypyrrole et de nanofibres de cellulose. Cette nouvelle technologie offrira une occasion à l'industrie des composants électroniques de réduire ses problèmes de décharges statiques dans ses produits, car les décharges statiques leurs causent d'énormes ennuis et représentent des pertes de plus de 100 milliards de dollars par année.

Chapitre 2 - Revue de la littérature

2.1 Nanofibres de cellulose

On définit la nanotechnologie comme étant le domaine multidisciplinaire qui concerne la conception et la fabrication, à l'échelle des atomes et des molécules, de structures moléculaires qui comportent une dimension située entre 1 et 100 nanomètres [4]. À cette échelle, les structures moléculaires possèdent des propriétés physicochimiques uniques qui peuvent être exploitables dans beaucoup de domaines. En pâtes et papiers, la nanotechnologie est associée à deux technologies : les systèmes de rétention et tout récemment les nanocelluloses et les nanofibres de cellulose. La nanocellulose est considérée comme une des voies de renouveau pour l'industrie papetière qui a été fortement touchée par la crise économique [5,6]. Les nouvelles technologies découlant de ces nouvelles nanofibres permettent d'envisager le développement de nouveaux dérivés de la fibre, de la pâte, des papiers ainsi que des produits composites à base de bois [7,6]. L'avantage de ces technologies est certainement la grande disponibilité de la matière première, la cellulose, dont la production annuelle est évaluée à 1 000 milliards de tonnes [8]. Il devient donc possible de fabriquer un produit à valeur ajoutée à partir d'une ressource renouvelable qui est grandement disponible et biodégradable.

2.1.1 Description et propriétés

La cellulose est la molécule organique la plus abondante sur terre. Comme son nom l'indique, la nanocellulose correspond à de la cellulose à l'échelle de l'infiniment petit. En effet, il est impossible de l'observer à l'œil nu car elle possède des dimensions situées entre 1 et 100 nm [5]. Cet homopolysaccharide linéaire, composé exclusivement d'un enchaînement d'unités D-anhydroglucopyranose liées entre elles par des liaisons glycosidiques β -(1 \rightarrow 4), possède deux groupements hydroxyles secondaires en C2 et C3 et un groupement hydroxyle primaire en C6. L'unité de répétition est le cellobiose, constituée de deux motifs de glucose disposés à 180° l'un par rapport à l'autre, conférant à la molécule son caractère linéaire (Figure 2-1).

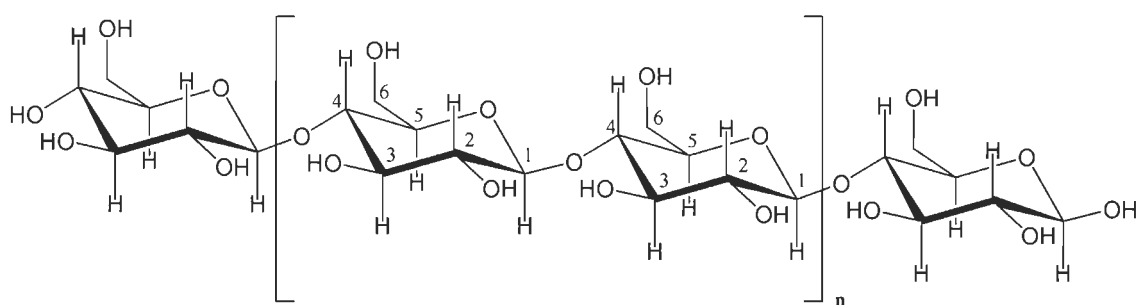


Figure 2.1 Structure de la cellulose

Les cellobioses forment les microfibrilles qui sont reliées entre elles principalement par des ponts hydrogène [9] dû à la présence de nombreux groupements hydroxyles le long des chaînes. La polarité des chaînes de cellulose permet un arrangement parallèle ou antiparallèle des chaînes à l'intérieur du cristal de cellulose (la cristallite). La structure de la fibre de cellulose est présentée dans la Figure 2-2 [9].

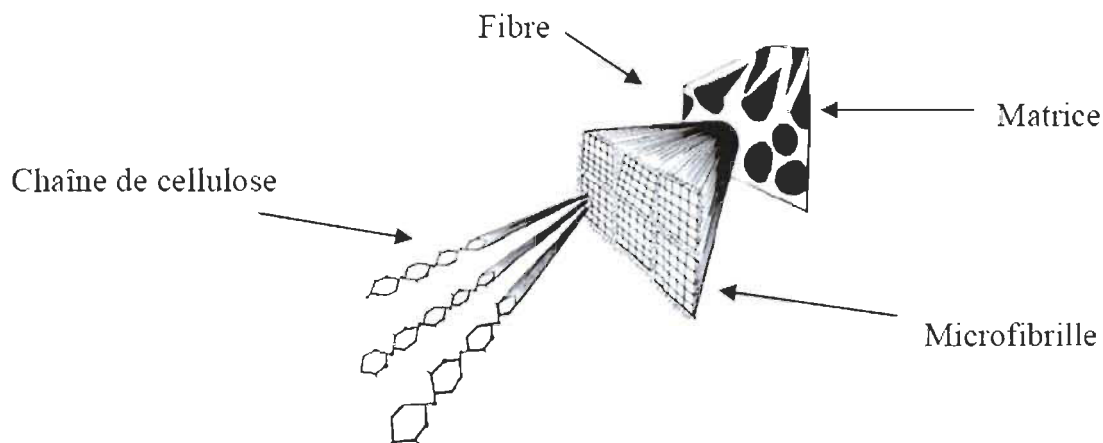


Figure 2.2 Structure d'une fibre de cellulose

Cependant, la longueur et la largeur des nanocelluloses et des nanofibres de cellulose peuvent varier énormément selon la méthode de préparation utilisée, tout comme le type obtenu. Tel qu'il est présenté dans le Tableau 2-1, on distingue trois types (NCC, Nanosphère, NFC) dont la taille peut varier selon la source et le procédé de fabrication [10,5,11].

Tableau 2.1 Caractéristiques des nanocelluloses selon la méthode de fabrication et la source.

Méthode de fabrication	Type	Source	Longueur (nm)	Largeur (nm)
Réaction chimique	NCC Nanosphère	Végétaux	100-300 80 (diamètre)	10-20 80 (diamètre)
Chimique + mécanique	NFC	Végétaux	200 à microns	3-5
		Coton	200 à microns	5-10
		Tuniciers	200 à microns	10-20
		Bactéries	200 à microns	10-20
Procédé Mécanique	NFC NCC	Végétaux	200 à microns	5-40
			100-300	5-40
Bioprocédés	NFC	Bactéries	100 nm à plusieurs microns	10-50
Traitement enzymatique	NFC NCC	Végétaux	200-4000	10-50
			100-300	

Les nanofibres de cellulose (NFC) peuvent être obtenues à partir de traitements chimiques de la surface des fibres, par procédé mécanique, par synthèse microbienne ou par traitement enzymatique. Elles sont beaucoup plus longues que les celluloses nanocristallines (NCC) et conserveront des parties amorphes (Figure 2-3) [12].

Les nanofibres mesurent en général 3-4 nm de largeur et de 200 nm jusqu'à quelques micromètres en longueur [10,13]. Les nanofibres sont individuelles ou agglomérées selon la source de la cellulose et le procédé [10,13].

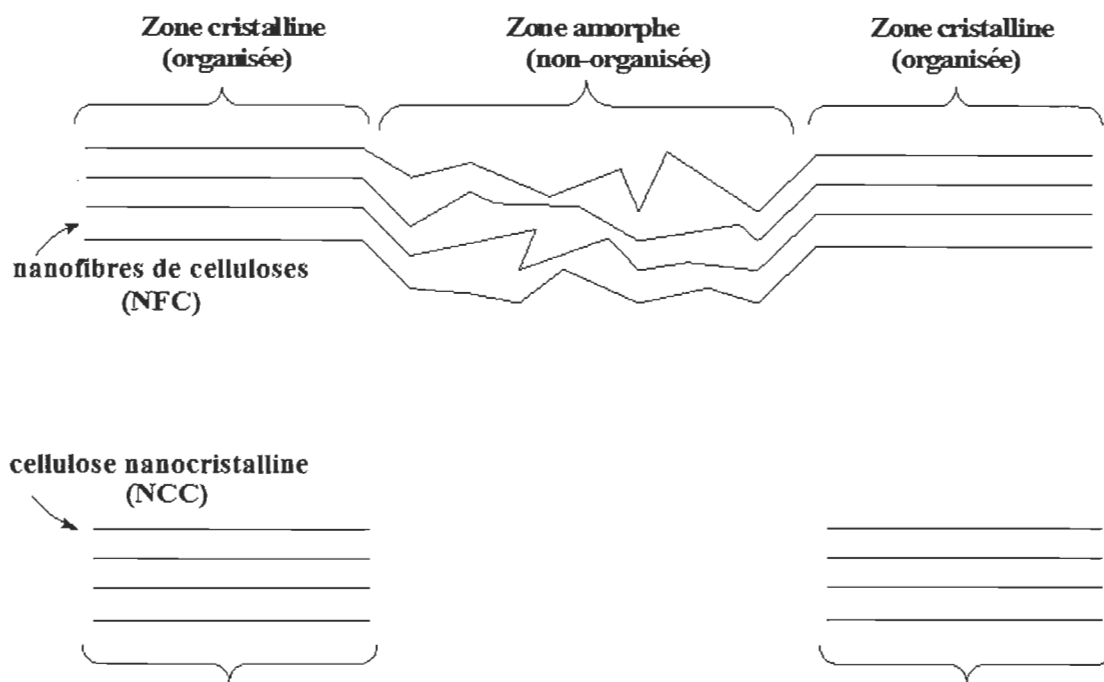


Figure 2.3 Représentation des NFC et NCC

2.1.2 Méthodes de préparation des NFC

2.1.2.1 Traitement mécanique

Le terme raffinage est souvent utilisé dans l'industrie du papier pour décrire l'opération de traitement mécanique des fibres. Habituellement, le raffinage s'effectue sur une suspension de pâte à 4-6 % avec un raffineur conique ou à disques [5,14]. Cette technique permet de développer la fibre, c'est-à-dire que l'on augmente le potentiel de liaison en rendant les fibres plus flexibles et en relâchant des microfibrilles en surface de la pâte.

Pour fabriquer des nanofibres, Nakagaito et Yano ont traité 30 fois une pâte Kraft dans un raffineur et une fois dans un mélangeur sous haute pression pour obtenir une nanofibrillation de la pâte [15]. Avec ce procédé, les nanofibrilles produites demeurent encore attachées à la fibre. Une augmentation de la force a été observée, mais la grande consommation d'énergie est la principale limite de cette expérimentation [5].

Une autre méthode développée par Chakraborty et al. consiste à raffiner une pâte Kraft sous haute intensité (125 000 rpm) pour ensuite appliquer une étape de « *cryocrushing* » [16]. Le « *cryocrushing* » consiste à broyer une suspension de pâte qui a été préalablement congelée avec de l'azote liquide [17]. Dans leurs cas, des nanofibres individuelles et attachées aux fibres ont été fabriquées. Cependant, tout comme dans le cas précédent, cette technique demande beaucoup d'énergie pour le raffinage ainsi que pour le « *cryocrushing* ».

Il est possible d'obtenir des nanofibres plus minces en utilisant l'homogénéisation sous haute pression combinée à d'autres procédés [5]. Cependant, ces techniques permettent rarement d'obtenir une aussi grande efficacité que les méthodes chimiques de fabrication de nanocelluloses.

2.1.2.2 Bioprocédés

La production de nanofibres de cellulose par bioprocédé est probablement une des méthodes les plus respectueuses pour l'environnement. La cellulose est produite en particulier par trois types de bactéries : *Acetobacter*, *Acanthamoeba* et *Achromobacter*. L'espèce qui permet la meilleure production est cependant l'*Acetobacter* car elle n'est pas pathogène et permet de produire des fibres facilement isolables [18].

Les conditions de culture et les substrats utilisés permettent de contrôler la masse moléculaire de la cellulose obtenue ainsi que sa structure [19]. Habituellement, la cellulose obtenue est sous forme de nanofibres agglomérées dont la largeur est d'environ 70 μm et la longueur s'étend jusqu'à quelques microns [19].

Les nanofibres de cellulose obtenues par ce procédé ont un degré de polymérisation très élevé (2000-8000) par rapport aux autres méthodes, ainsi qu'un taux de cristallinité de 60 à 90 %. Avec de telles propriétés, les nanofibres de cellulose bactérienne sont intéressantes dans plusieurs applications [19].

2.1.2.3 Ionisation de la surface des microfibrilles

L'ionisation de la surface de microfibrilles de cellulose permet de les séparer en nanocelluloses et en nanofibres de cellulose. Cependant, la formation des nanocelluloses dépend surtout de la dissolution des zones amorphes de la cellulose en milieu acide.

Afin de conserver les régions amorphes de la cellulose, une technologie basée sur l'oxydation sélective des groupements hydroxyles de la cellulose en position 6 a été développée. Cette méthode utilise le système oxydant NaOCl/NaBr/TEMPO pour oxyder les hydroxyles en groupements carboxyles. Les groupements carboxyliques formés lors de la réaction sont ionisés lorsque la cellulose modifiée est dans un milieu aqueux neutre. Ainsi, les microfibrilles oxydées sont chargées négativement et ont tendance à se repousser [10,13]. Par la suite, les microfibrilles sont facilement séparées en utilisant un mélangeur mécanique [10,13], des ultrasons [20] ou une simple agitation avec un barreau magnétique [10]. Une schématisation de la préparation de nanocelluloses par cette technique est représentée dans la Figure 2-4.

L'oxydation effectuée sur la cellulose est plus intense pour la préparation de nanocelluloses que pour la modification chimique de la surface de la pâte. Saito et al., ont démontré qu'un taux de 990 mmol/kg de groupements carboxylates était nécessaire pour transformer 91 % d'une pâte sulfite jamais séchée en nanocelluloses après dispersion [10]. Lorsque ce taux est de 450 mmol/kg, seulement 5 % de la pâte oxydée est convertie en nanocelluloses.

L'oxydation des fibres par le système TEMPO-NaBr-NaOCl permet de diminuer l'adhérence entre les microfibrilles sans toutefois les séparer. Quelques méthodes ont été étudiées pour libérer les microfibrilles oxydées. Selon la source de cellulose utilisée et la quantité de groupements carboxylates formés, il est possible de convertir plus de 90 % de la pâte oxydée en nanocelluloses en effectuant trois traitements successifs de 10 minutes [10] avec un mélangeur domestique. Saito et al. (2007) ont montré qu'une agitation avec un barreau magnétique permet de séparer les microfibrilles [13]. Cette technique permet de mieux préserver les nanofibres, toutefois un temps de 10 jours était

nécessaire. En 2009, Johnson a utilisé une sonde ultrasonique pour libérer les nanocelluloses [21]. Cette technique nécessite tout de même une première désintégration de la suspension de pâte oxydée.

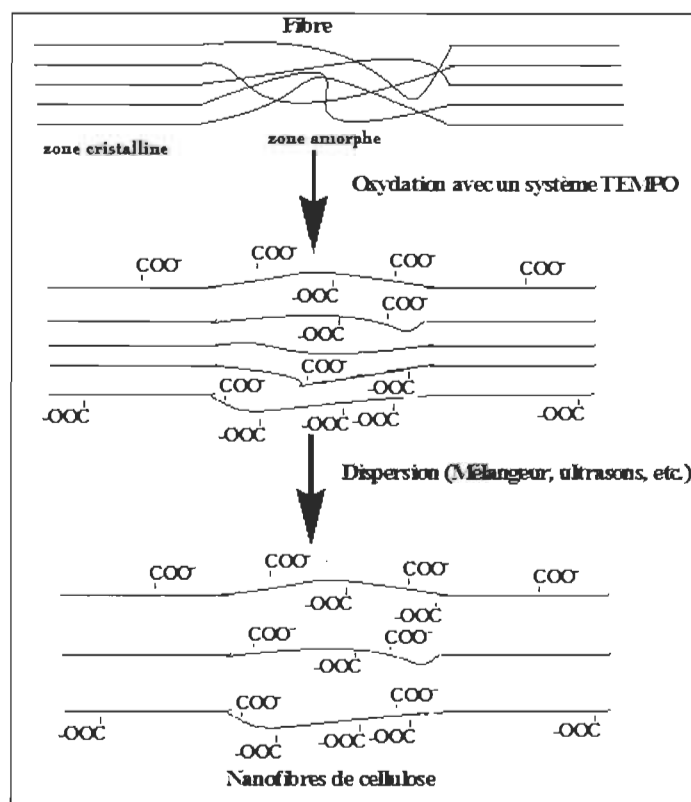


Figure 2.4 Méthode de préparation des nanocelluloses

Les nanocelluloses obtenues par ces méthodes sont plutôt de la catégorie des nanofibres de cellulose. La largeur de celles-ci est d'environ 4 nm dans tous les cas, tandis que la longueur allait jusqu'à l'échelle du micromètre pour les études de Saito [10,13]. Dans le cas de Johnson et al., les nanofibres obtenues étaient en moyenne de 262 nm [21]. Dernièrement, Hirota et al. ont étudié une technique d'oxydation au TEMPO en milieu acide de cellulose régénérée afin d'obtenir directement des nanocelluloses solubles [22]. Bien que cette méthode possède un potentiel intéressant, le temps de réaction minimal de 20 heures limite son utilisation.

Dans le présent projet de recherche, une oxydation par l'hypochlorite de sodium catalysé par le radical TEMPO (2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle) est utilisé pour fabriquer les nanofibres de cellulose nécessaires à l'élaboration du composite. Compte tenu de sa plus grande solubilité en milieu aqueux et de sa stabilité, le 4-acétamido-TEMPO est utilisé comme catalyseur. La structure du réactif 4-acétamido-TEMPO est présentée à la figure 2-5 ainsi que la structure du TEMPO.

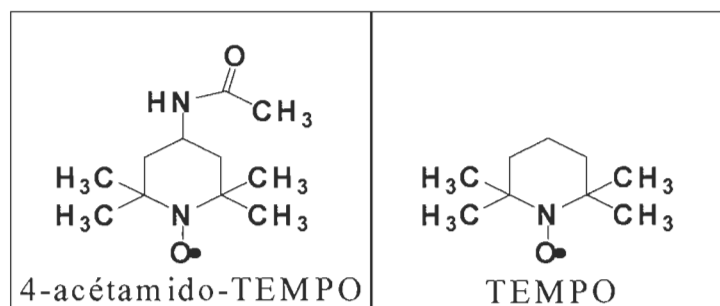


Figure 2.5 Structure du 4-acétamido-TEMPO et du TEMPO

Une étude de Shibata et Isogai a démontré que le degré de dépolymérisation de la cellulose est moins affecté en utilisant le 4-acétamido-TEMPO [23]. Il agit toujours en présence de co-oxydants. Le plus commun est le système 4-acétamido-TEMPO-NaBr-NaOCl. La réaction générale de ce système est présentée à la Figure 2-6 [9].

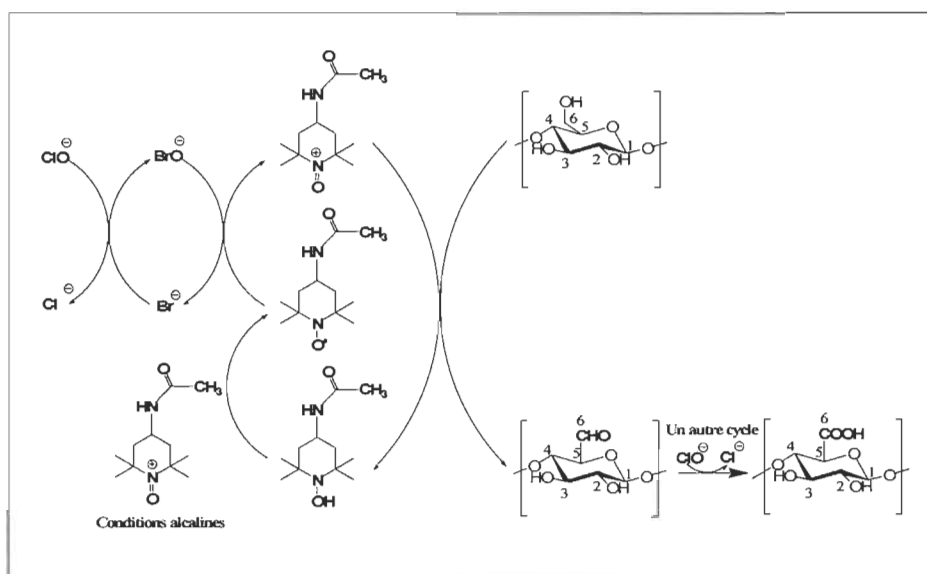


Figure 2.6 Oxydation de la cellulose par le 4-acétamido-TEMPO

Le mécanisme de cette étape est moins connu, mais c'est celui qui est actuellement accepté dans la littérature [9,24]. L'ion oxoammonium est responsable de l'oxydation du C6 de la cellulose [8,9,20,25,26]. En milieu basique, il oxyde sélectivement les groupements hydroxyles primaires en groupements aldéhydes lors d'un premier cycle de réaction et forme ainsi le 4-acétamido-TEMPO sous sa forme hydroxylamine. Quant à l'hydroxylamine, il réagit avec l'ion oxoammonium en milieu basique pour régénérer l'oxydant sous sa forme radicalaire [9,26]. Par la suite, un second cycle réactionnel permet l'oxydation du groupement aldéhyde formé dans la première étape en groupements carboxyles. Globalement, la formation d'une mole d'acide carboxylique nécessite la consommation de 2 moles de NaOCl et entraîne la formation de 2 moles de NaCl [8]. Les autres réactifs sont constamment régénérés lors de la réaction, ce qui évite leur consommation. Le 4-acétamido-TEMPO est donc utilisé en quantité catalytique tandis qu'un excès de NaOCl est ajouté [8,9,13,20,22,23,24,26,27,28].

L'oxydation avec le 4-acétamido-TEMPO permet également d'obtenir des rendements plus élevés que les méthodes d'hydrolyse acide. Cette méthode est également plus rapide que les méthodes enzymatiques de dissolution et les bioprocédés. Quant à la dispersion des nanofibres, c'est un mélangeur domestique qui est utilisé. Cette méthode est efficace et nécessite peu de temps comparativement aux autres méthodes énoncées auparavant.

2.1.2.4 Applications

Les applications de la nanocellulose et des nanofibres peuvent être:

- Application de ses propriétés optiques (transparence)
- Matériel conducteur
- Applications médicales

Elles ont comme propriété optique d'être transparentes [29,30,31]. La nanocellulose a permis de mettre au point un système de visionnement organique (OLED) fabriqué à

partir de nanocellulose [5,13]. Le principal intérêt est d'obtenir des matériaux nanocomposites qui sont à la fois résistants et transparents.

Bien que les nanocelluloses ne puissent conduire directement le courant, certaines études ont démontré qu'il était possible d'obtenir un matériau conducteur à partir de nanocelluloses [7]. Ceci est particulièrement intéressant dans la fabrication de papiers électroniques [5].

Il a également été démontré que les nanocelluloses pourraient être utilisées dans le milieu médical. Dong et Roman ont démontré en 2007 la possibilité d'utiliser des agents fluorescents sur de la cellulose nanocristalline [32]. Cette application permettrait d'attacher des nanocelluloses fluorescentes sur des cellules cibles dans l'organisme afin de les identifier [32]. La croissance de tissus serait également possible en utilisant des nanocelluloses comme points d'ancrage [5].

2.1.2.5 Nanofibres de cellulose dans l'environnement

Quel est l'impact réel des nanocelluloses ou des nanofibres de cellulose sur l'environnement? Peu d'études indiquent clairement la biodégradabilité de celles-ci, mais il est connu que la cellulose est biodégradable [5]. Cette caractéristique est un atout fort avantageux par rapport à certains polymères qui sont des dérivés du pétrole. Dans le cas de la matière première, celle-ci peut provenir des végétaux ou des microorganismes [6].

Si le bois est utilisé pour fabriquer des nanocelluloses et des nanofibres de cellulose à grande échelle, il sera d'autant plus nécessaire de respecter les normes environnementales associées à l'approvisionnement en bois. Si les applications de la nanocellulose et des nanofibres de cellulose deviennent nombreuses, il y aura une incidence sur l'approvisionnement en bois. Bien que des normes soient en vigueur actuellement au Canada pour l'approvisionnement en bois, ce n'est pas le cas partout dans le monde. Ainsi, l'application de nouvelles législations pourrait être nécessaire. Par

contre, si la hausse de l'utilisation du bois entraîne une baisse de l'utilisation de produits pétroliers, ce type de fibres deviendra un avantage pour l'environnement.

Tout comme les nanotechnologies, il y a beaucoup d'études sur la production et les applications, mais peu de détails sur les effets sur la santé humaine et l'environnement [6].

2.2 Polypyrrole

La synthèse des polypyrroles en milieux aqueux s'effectue par oxydation chimique. Ils s'obtiennent grâce à l'action des acides ou d'agents oxydants ou par un traitement thermique sur le monomère pyrrole. En particulier, les produits obtenus par oxydation du pyrrole sont connus depuis plus d'un siècle, mais ces travaux ont conduit à des oligomères de bas poids moléculaires. Les premiers 'noirs de pyrrole' ont été présentés en 1968 par Dall'Olio et al. [33] qui décrivent la préparation par synthèse électrochimique de films fragiles, mais conducteurs. Cependant les polymères conducteurs intrinsèques, n'ont connu de véritable développement que dans les années 1970. Les principales études ont d'abord porté sur la polymérisation par voie électrochimique [34], permettant d'obtenir des films minces. La voie chimique, simple à mettre en œuvre et plus économique, est maintenant généralement préférée. Elle conduit à un polymère sous forme de poudre, de dispersions colloïdales, ou de dépôts sur différents substrats.

2.2.1 Synthèse

La synthèse chimique conduit fréquemment à l'obtention d'une poudre noire peu conductrice à cause du fait qu'il n'y ait que très peu de cohésion entre les fibres. Cette synthèse consiste à polymériser le pyrrole en solution (solvants possibles : eau, benzène, éthanol), en y ajoutant un agent oxydant (FeCl_3 , Cu^{2+} , AlCl_3). Dans un milieu suffisamment oxydant, le pyrrole polymérise en se liant par la position α en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position. Le polymère est chargé positivement, l'électroneutralité étant assurée par la présence d'un anion, le polymère obtenu est directement sous forme dopée. Les mécanismes de polymérisation du pyrrole

sont complexes [35]. On peut en donner un schéma simplifié correspondant à la réaction de polymérisation du pyrrole en présence de FeCl_3 (Figure 2.7):

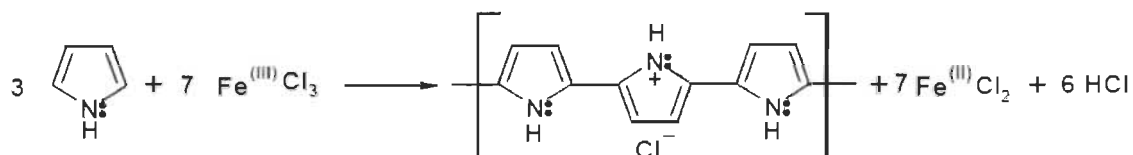


Figure 2.7 Réaction de polymérisation du pyrrole par voie chimique

La conductivité électrique des polymères conducteurs intrinsèques est liée à la présence d'un grand nombre d'électrons π conjugués permettant une délocalisation des fonctions d'ondes correspondantes et donc la mobilité de porteurs de charges. Ceux-ci, de type polarons et/ou bipolarons [36], sont présents en nombre beaucoup plus important que dans le cas des semi-conducteurs [37] ; ils portent des charges positives compensées par des anions, appelés contre ions (ou dopants), insérées dans le polymère. Pour améliorer les propriétés des produits obtenus (rendement, stabilité, conductivité, morphologie) différents auteurs ont fait varier l'oxydant, le rapport oxydant/pyrrole, le dopant, le solvant, le temps de réaction ou la température.

2.2.1.1 Choix de l'amorceur

Certains oxydants non métalliques ont été utilisés comme amorceur tels que l'eau oxygénée, l'ozone, la benzoquinone. Mais les polymères obtenus ne sont pas de bons conducteurs électroniques. Il est préférable de choisir un métal de transition comme amorceur.

Les métaux de transition les plus utilisés sont à base de fer(III), tel que FeCl_3 ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, de cuivre(II), tels que CuBr_2 ou CuCl_2 . En pratique Fe^{3+} est principalement utilisé sous la forme FeCl_3 qui n'induit pas de réaction secondaire et dont la forme réduite Fe^{2+} s'élimine facilement du polymère [38].

2.2.1.2 Dopant (contre-ion)

Dans le cas du polypyrrole le dopant peut être soit le contre-ion du sel métallique [39,40] (comme Cl^-), soit un anion plus encombrant. Pour un même oxydant, la conductivité du pyrrole varie selon le dopant utilisé.

2.2.1.3 Durée de polymérisation

La plupart des auteurs choisissent des temps de polymérisation compris entre 20 minutes et 1 heure, ce qui favorise la conductivité au dépend du rendement. Rapi et al. [41] ont expliqué ceci par la copolymérisation d'un produit secondaire, le 2,5-bis(2-pyrrolyl)pyrrolidine, apparaissant en milieu acide. Ce monomère engendre une diminution de la longueur de conjugaison dans les chaînes de polypyrrole, et donc une décroissance de conductivité.

La durée de polymérisation doit cependant être en accord avec la cinétique de polymérisation ; la polymérisation est généralement terminée après 24 heures.

2.2.2 Mécanismes de conductivité électronique

Afin de bien comprendre le phénomène de conduction électronique, il est nécessaire de faire appel à la théorie des bandes (Figure 2-8). Dans le cas des matériaux isolants, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par une bande interdite (E_g), qui correspond à une énergie supérieure à 2 eV.

Dans le cas des semi-conducteurs, la largeur de la bande interdite, se situe à une énergie voisine de 1 eV. Donc, pour les isolants et les semi-conducteurs, une augmentation de température favorisera le nombre de sauts d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, ce qui a comme conséquence d'augmenter la conductivité de ces matériaux. Pour les matériaux conducteurs, la situation est très différente puisque leurs atomes possèdent une bande de valence partiellement remplie, c'est-à-dire que l'énergie de la bande interdite est nulle. Le passage de la bande de valence vers la bande de

conduction s'effectue sans barrière d'énergie à franchir, donc les électrons sont libres de circuler sans obstacle, ce qui confère aux conducteurs des conductivités élevées. Contrairement aux isolants et semi-conducteurs, l'augmentation de température sera légèrement néfaste sur la conductivité de ces matériaux puisqu'elle n'augmente pas le nombre d'électrons libres et d'autre part, diminue la mobilité des électrons par une augmentation du désordre dans le matériau.

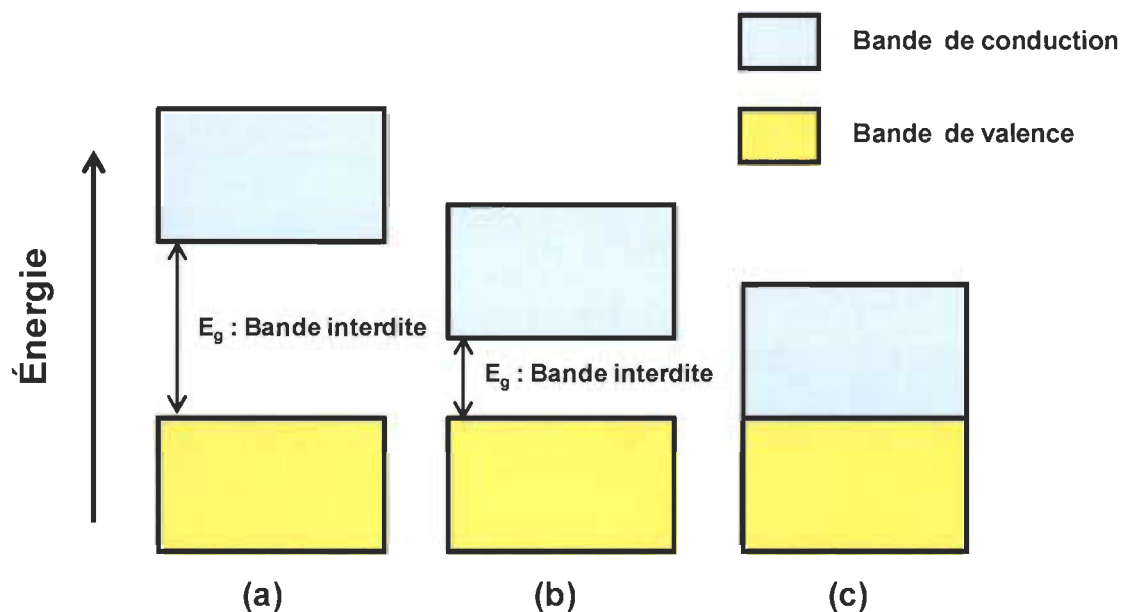


Figure 2.8 Schéma explicatif de la théorie des bandes d'énergie pour des matériaux : (a) *isolants*, $E_g > 2$ eV ; (b) *semi-conducteurs*, $E_g \approx 1$ eV ; (c) *conducteurs*, $E_g = 0$ eV

Néanmoins, la théorie des bandes ne permet pas d'expliquer toutes les subtilités du mécanisme de conduction au sein des polymères conjugués. La forme neutre des polymères aromatiques est pratiquement isolante. Ainsi pour rendre le matériau conducteur, il faut créer un défaut électronique au sein du système conjugué π de la chaîne principale du polymère. C'est lui qui va permettre la conductivité électronique observée lors de l'application d'un champ électrique.

2.2.3 Solubilité du polypyrrole

Quelque soit la méthode de synthèse chimique ou électrochimique, la solubilité de polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide et de réticulation. Le polypyrrole est insoluble dans la plupart des solvants organiques ou aqueux usuels. Toutefois, des travaux effectués ont montré que le polymère se solubilise faiblement dans la pyridine, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, pour donner des solutions fortement colorées en noir.

2.2.4 Applications

Le polypyrrole étant un très bon polymère conducteur, il possède tout naturellement de nombreuses applications dans le domaine électrique. Il est utilisé comme capteur d'électrodes car il a été constaté que le polypyrrole possède une sensibilité élevée et une réponse rapide à la détection des gaz toxiques à température ambiante [42]. Il est également utilisé comme composite dans le domaine des textiles afin d'obtenir des matériaux intelligents. Ceux-ci peuvent présenter un éventail de propriétés remarquables, telles que la possibilité de dissiper les charges électrostatiques, la conductivité électrique, le blindage des rayonnements électromagnétiques, la dissipation de l'énergie micro-ondes, la production de chaleur efficace [43]. Actuellement des études sont menées afin de l'utiliser pour l'élaboration d'une pile biodégradable à base de cellulose.

2.3 Composite à base de cellulose et de polypyrrole

2.3.1 Définition d'un nanocomposite

Les matériaux composites résultent habituellement de l'association d'au moins deux matériaux non miscibles dont les propriétés se combinent. Tout d'abord le renfort, qui constitue l'armature du composite, assure la tenue mécanique (résistance à la traction et rigidité), améliore la tenue à la chaleur et peut parfois abaisser le coût du matériau final ; puis la matrice qui, elle apporte les propriétés voulues au composite. L'avantage des composites par rapport aux matériaux conventionnels est de pouvoir combiner deux

constituants pour optimiser les propriétés finales. C'est pourquoi ils sont utilisés dans de nombreuses technologies telles que les élastomères chargés, les conducteurs thermiques, les isolants électriques ou en tant que matériaux haute performance pour l'automobile et l'aéronautique. Cependant, l'utilisation de renforts micrométriques a montré ses limites, notamment une diminution de la plasticité et de la transparence optique des matériaux. De plus, la présence de défauts dus à des régions plus ou moins riches en renfort, conduit souvent à une rupture précoce des matériaux. Néanmoins, le développement de la nanotechnologie permet d'offrir de nouveaux horizons au domaine des matériaux composites: les nanocomposites. A cet égard, les nanofibres de cellulose sont particulièrement attrayantes en raison de leurs remarquables propriétés mécaniques, de leur abondance et de leur caractère renouvelable.

L'addition de nanofibres permet de limiter la création de larges concentrations de contraintes et donc ne compromet pas la ductilité du matériau. La diminution de la taille des charges conduit également à une forte augmentation de la surface spécifique et donc au développement d'une interface importante. La création d'une telle interface permet d'améliorer de façon notable, certaines propriétés avec des fractions volumiques plus faibles. On obtient ainsi, à performances égales, un gain de poids et une diminution du coût du matériau final. Elle est également à l'origine de propriétés singulières des nanocomposites.

Si le terme nanocomposite est de création récente, le concept n'est pas nouveau puisqu'il en existe une large variété dans la nature (os, toiles d'araignées, coquillages). On parlera de matériau nanocomposite lorsque le renfort possède au moins une de ses dimensions inférieure ou égale à 100 nm.

La mise en oeuvre de ces nanocomposites soulève des problèmes récurrents, à savoir la dispersion du renfort dans la matrice. Sans une bonne distribution et dispersion des nanorenforts (Figure 2-9), on diminue non seulement l'interface, mais on favorise également la formation d'agrégats ou d'agglomérats. Ces agrégats vont jouer le rôle de défauts et donc limiter les propriétés des matériaux [44].

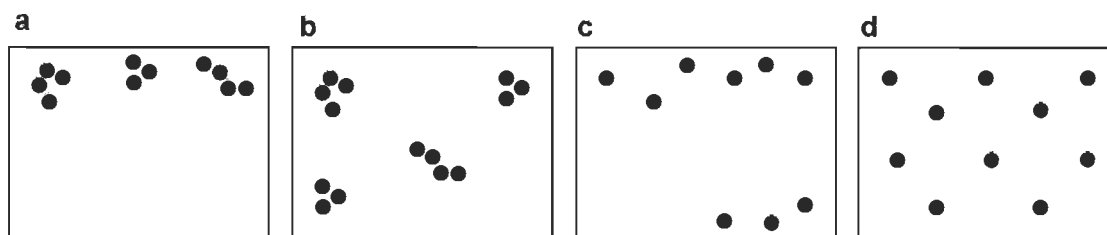


Figure 2.9 Concept de dispersion et de distribution dans les nanocomposites: (a) mauvaises dispersion et distribution, (b) mauvaise dispersion et bonne distribution, (c) bonne dispersion et mauvaise distribution et (d) bonnes dispersion et distribution.

De plus les renforts majoritairement utilisés sont des isolants électriques, mais l'incorporation de charges conductrices permet d'obtenir des matériaux présentant à la fois une conductivité électrique élevée, une faible densité et une mise en oeuvre relativement aisée [45]. Ces matériaux offrent ainsi un grand nombre d'applications telles que la protection électrostatique ou électromagnétique, la furtivité, les colles conductrices, les connecteurs, les capteurs, etc.

2.3.2 Synthèse

Une solution oxydante de chlorure de fer (8g pour 100 mL d'eau distillée) est mélangée à la suspension de fibre de cellulose avec 160 μL de HCl à 37% [46], auquel est ajouté ensuite, une quantité donnée de monomère de pyrrole. Le fer est adsorbé sur des fibres de cellulose induisant ainsi la cationisation des fibres, néanmoins, la quantité de Fe^{3+} adsorbée sur les fibres avec des concentrations inférieure à environ 0,5 mol/L ne suffit pas pour favoriser la polymérisation du pyrrole [47].

Une corrélation directe a été observée entre la concentration de FeCl_3 dans la solution et la génération de grappes dispersées de façon homogène le polypyrrole sur la surface des fibres et la résistance électrique des pastilles de cellulose modifiée. Le mélange est tenu sous agitation dans un bain de glace pendant 2 heures. Le composite est lavée plusieurs fois lors de la filtration sous vide pour éliminer les traces de pyrrole restant [48]. Les fibres de cellulose qui ont été exposées à un milieu fortement acide lors de

l'imprégnation dû à la solution de chlorure de fer peuvent être endommagées. La polymérisation peut également être induite par d'autres solutions oxydantes telles que le persulfate d'ammonium (APS) [48] ou encore le chlorure de cuivre (II) [49].

2.3.3 Caractéristiques du composite

Le composite apparaît sous la forme d'une feuille de papier noire. Celui-ci est mécaniquement stable, mais relativement fragile par rapport à un même papier constitué uniquement de MFC ou encore ce même composite issu de cellulose algale (issus d'algue verte). En effet, le composite issu de cette cellulose peut être plié à un angle de 180° sans se rompre, tandis que le composite correspondant à partir de MFC se brise s'il est replié de plus de 5° . Une des hypothèses avancée pourrait être la sensibilité des MFC au pH acide ($\text{pH} = 2$) dû à la solution de chlorure de fer pour initier la polymérisation, qui endommagerait les fibres. Ainsi, la polymérisation dans une solution plus neutre, aiderait très probablement à créer un composite moins cassant [46].

L'analyse thermogravimétrique (TGA) du matériau composite montre qu'il suit la même tendance que le PPy avant la dégradation de la cellulose, après quoi il suit de nouveau le même processus de dégradation que le polypyrrole avec un petit décalage de poids (%). Cela nous indique que la majorité du composite est du PPy [46].

Les mesures de conductivité du composite sont en moyenne de l'ordre de $1,5 \text{ S / cm}$, ce qui est légèrement plus élevé que celui à base de cellulose algale (issus d'algue verte) [46]. De plus il a été constaté par Li et al. [48], une décroissance de la conductivité du composite lorsque les fibres étaient plongées dans une solution alcaline contrairement à une solution acide qui améliore la conductivité.

2.3.4 Applications

Selon Nyström et al. [46], la production à grande échelle de papier bon marché pour le stockage d'énergie ainsi que l'extraction contrôlée par voie électrochimique et la séparation de composés biologique intéressants, peuvent-être envisagées. Les travaux sur l'amélioration des propriétés mécaniques du composite sont en cours.

Ce papier composite peut-être également très utile dans divers domaines [48,50], tels que la fabrication de matériaux antistatiques, interférences électromagnétiques, capteurs, éléments de chauffage et emballage des composants et équipements électroniques.

2.4 Composites conducteurs

2.4.1 Composite à partir de cellulose algale

Mihranyan et al. [51] ont mis au point un composite conducteur à base de polypyrrole et de la cellulose issue de la *Cladophora sp.*, qui est une algue verte. Il a été obtenu par polymérisation du pyrrole en présence de chlorure de fer (III) sur un substrat de cellulose provenant d'algues. La surface spécifique du matériau composite a été calculée à 57 m²/g et la structure fibreuse de la cellulose est restée intacte même après le dépôt d'une couche de 50 nm d'épaisseur de polypyrrole. De plus il a démontré d'excellents cycles de stabilité lorsqu'il est utilisé comme électrodes [52]. Ce composite semble être bien adapté à une utilisation dans la voie électrochimique, comme dispositif d'échange d'ions ou de séparation, ainsi que des capteurs.

2.4.2 Composite à partir de cellulose bactérienne

Müller et al. [53] ont élaboré un nanocomposite conducteur à partir de cellulose bactérienne et de polypyrrole par polymérisation chimique *in situ* du pyrrole à la surface des nanofibres de cellulose en présence de chlorure de fer (III). La quantité de PPy déposée sur les nanofibres de cellulose est proportionnel à l'augmentation de la concentration du monomère et du temps de réaction alors que la résistivité électrique du composite diminue en raison de la formation d'une couche continue à la surface des nanofibres. Le composite montre une plus grande stabilité thermique que la cellulose elle-même, en raison de l'effet protecteur de la couche de polymère conducteur. De plus, il présente une bonne résistance à la traction, la ténacité, la biocompatibilité et une grande surface spécifique. Les propriétés du matériau obtenu, ouvrent des possibilités

intéressantes pour de nouvelles applications notamment dans le domaine biomédical, telle que l'ingénierie tissulaire fonctionnalisée.

2.4.3 Composite à partir de carboxyméthyle cellulose

Sasso et al. [54, 55] ont synthétisé des films de nanocomposites conducteurs à partir de carboxyméthyle cellulose (CMC) et de NFC. Le polypyrrole a été synthétisé par polymérisation chimique durant 2 heures, à 3°C avec le persulfate d'ammonium comme solution oxydante. Le composite NFC/PPy possède ainsi une conductivité plus élevée mais des propriétés mécaniques inférieures à celle de son homologue CMC/PPy. Le module de Young et l'allongement à la rupture des films composites NFC/PPy sont deux à trois fois inférieurs à ceux du film vierge de NFC. Au contraire, le composite CMC/PPy possède des propriétés mécaniques plus élevées que celles du composite NFC/PPy. De plus ils ont constaté une influence de la conductivité en fonction de la température et du temps de polymérisation.

D'autres études à partir des CMC ont été effectuées par Yin et al. [56] qui ont utilisé le chlorure de fer (III) comme solution oxydante avec du silicium réticulé PMA/HEA [poly(methyl acrylate-co-hydroxyethyl acrylate)]. Ils ont ainsi pu constater que la conductivité augmente jusqu'à un maximum puis diminue en dépit de l'augmentation de la teneur dans les films composite, de polypyrrole, ce qui donne une conductivité maximale de 2,5 S / cm à 0,6 g de FeCl₃. La conductivité dépend aussi fortement d'autres conditions de synthèse telles que le temps de réaction, la nature et la quantité de solvant.

2.4.4 Textiles conducteurs

Dans le passé, les textiles conducteurs et semi-conducteurs, ont été produits par incorporation de charges conductrices (en particulier de carbone, poudre de métal ou de polymères conducteurs) dans la structure fibreuse ou par des fibres de revêtement avec des métaux ou des films minces de polymères conducteurs. L'incorporation de grandes quantités de charges conductrices entraînait la dégradation des propriétés mécaniques et des problèmes de traitement des fibres. Des recherches récentes effectuées par

Dall'Acqua et al.[57, 58] ainsi que Cucchi et al. [59] montrent que le polypyrrole peut être intégré aux fibres synthétiques à base de cellulose, comme le coton, par polymérisation.

Les tissus ont été revêtus de polypyrrole par oxydation d'une solution aqueuse de pyrrole (Py) à température ambiante, à l'aide de FeCl_3 comme catalyseur. La quantité de polymère déposée sur les tissus augmente avec le temps de réaction ou la concentration de Py dans le système de réaction. La structure intrinsèque cristalline et la conformation moléculaire des fibres ne sont pas affectées par la polymérisation. Le tissu enduit de PPy atteint une stabilité sensiblement plus élevée à la chaleur que celui non traité, en raison de l'effet protecteur de la couche PPy contre la dégradation thermique. De plus il présente d'excellentes propriétés électriques, mais la résistance des tissus enduits diminue de façon exponentielle avec l'augmentation du temps de réaction ou la concentration de Py. Les résultats encourageants constatés dans cette étude [59] ouvrent de nouvelles perspectives pour l'application future de textiles interactifs et intelligents. Ceux-ci peuvent présenter un éventail de propriétés remarquables, dont la possibilité de dissiper les charges électrostatiques, la conductivité électrique, le blindage des rayonnements électromagnétiques, la dissipation de l'énergie micro-ondes, la production de chaleur efficace.

Chapitre 3 - Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, on retrouve le matériel ainsi que les méthodes utilisées pour la production de nanofibres de cellulose et leur utilisation dans l'élaboration d'un film composite conducteur.

3.1 Formation de groupements carboxyles sur la pâte

La formation de groupements carboxyles sur les fibres de cellulose s'effectue par oxydation de la pâte Kraft avec le système NaOCl-NaBr-TEMPO décrit précédemment dans la section 2.1.1.3. La première partie de notre étude consiste à obtenir des nanofibres de cellulose carboxylées afin de les utiliser pour la fabrication de film composite conducteur.

3.1.1 Oxydation au 4-acétamido-TEMPO de la pâte Kraft

Les nanofibres de cellulose ont été préparées selon le protocole suivant: un échantillon de 20 grammes sec de pâte Kraft de résineux blanchie a été désintégré pendant 10 minutes dans 2 litres d'eau déminéralisée avant d'être placé dans un réacteur cylindrique. À la suspension fibreuse, 4-acétamido-TEMPO (0,46 g) et de NaBr (1,27 g) sont ajoutés, puis une solution d'hypochlorite de sodium (NaOCl) à 3,75 mmol/g de fibres a été ajoutée avec une ampoule à addition (2 mL/min). Par la suite, le pH de la suspension a été ajusté entre 10 et 10,5 avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH) 1M. Un contrôleur de pH relié à des solutions de NaOH 0,5 M et de l'acide chlorhydrique (HCl) 0,5 M a permis le maintien du pH entre 10 et 10,5.

Après un temps de 2 heures de réaction à température ambiante, celle-ci a été arrêtée en ajoutant 50 mL d'éthanol. Le pH a été ensuite réajusté manuellement à 7 à l'aide de l'acide chlorhydrique. La pâte oxydée a été filtrée sur Büchner et lavée trois fois avec 1 litre d'eau déminéralisée afin d'éliminer les impuretés résiduelles. L'échantillon a été conservé à 4°C pour le dosage des groupements carboxyles, la siccité et pour la formation de nanofibres de cellulose.

3.1.2 Dosages des groupements carboxyles

La quantité de groupements carboxyles a été déterminée avec un titrage conductimétrique basé sur la méthode de Katz et al. [60]. Un échantillon de 10 grammes sec de pâte a été mise en suspension deux fois dans 250 mL de HCl 0,1M durant 45 minutes. Par la suite, la pâte est filtrée et lavée avec 500 mL d'eau déminéralisée, avant d'être mis en suspension dans 450 mL d'une solution de chlorure de sodium 0,001M et 5 mL d'acide chlorhydrique 0,1M pour le titrage conductimétrique.

Le titrage a été effectué en utilisant un titreur automatique (Brinkmann, modèle Metrohm) et un conductimètre (Thermo Orion, modèle 150) couplés à un ordinateur (Figure 3-1). À la suite du titrage, la quantité de groupements carboxyles a été calculée à partir des points d'équivalence.



Figure 3.1 Montage pour la titration des carboxylates

3.1.3 Calcul de la siccité

Le calcul du taux de siccité permet de connaître la quantité d'eau présente dans la pâte oxydée. Un échantillon de pâte est pesé (8,03g) puis a été placé toute la nuit à l'étuve (105°C) afin d'être entièrement sec. Celui-ci a été de nouveau pesé pour déterminer le taux de siccité à partir de l'équation 3.1 :

$$\text{Siccité} = 100 - [(m_{\text{sec}} / m_{\text{humide}}) \times 100] \quad \text{Équation 3.1}$$

3.2 Fabrication de nanofibres de cellulose

La production des nanofibres de cellulose est l'étape la plus importante du projet. Pour y parvenir, il a été formé une quantité élevée de groupements carboxylates sur une pâte Kraft à l'aide du système TEMPO (Figure 3-2). La présence de ces groupements réduit la cohésion entre les microfibrilles par un phénomène de répulsion des charges (négatives), ce qui facilite l'individualisation de celles-ci par un simple traitement mécanique.

La pâte oxydée obtenue avec le TEMPO a été dispersée avec un mélangeur domestique afin de former une suspension homogène. En utilisant des portions de cette suspension, des analyses infrarouges (FTIR), de microscopie électronique à transmission (MET) et de thermogravimétrie (TGA) ont été effectuées sur des films de nanofibres.

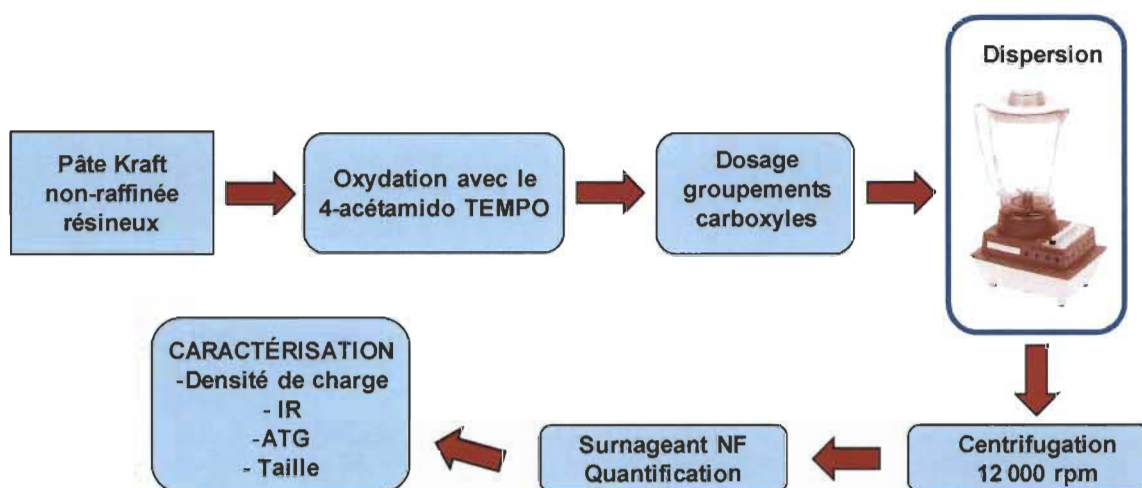


Figure 3.2 Fabrication de NFC via l'oxydation TEMPO

3.2.1 Dispersion et quantification des nanofibres de cellulose

La méthode utilisée pour produire la dispersion provenait de l'étude de Saito et al. [10] qui permet d'augmenter la quantité de fibres lors de chaque dispersion. Un volume de 750 mL d'une suspension contenant 5 grammes de pâte oxydée a été dispersé à l'aide d'un mélangeur domestique (Sunbeam, modèle Osterizer 8 vitesses) à vitesse maximale pendant 24 minutes. Afin d'éviter la surchauffe de l'appareil, des temps d'arrêt de 15

secondes étaient nécessaires à chaque 45 secondes de mélange. La suspension dispersée a ensuite été centrifugée à 12 000 rpm pendant 20 minutes pour faire précipiter les microfibrilles de cellulose, plus lourdes. Le surnageant a été récupéré puis placé en chambre froide. Un échantillon de 25 mL a été séché à l'étuve à 105°C pendant une nuit afin de déterminer le pourcentage de solide dans la suspension aqueuse. Le pourcentage de fibres en suspension a ensuite été calculé.

3.2.2 Précipitation des nanofibres de cellulose

Cette étude visait à obtenir une solution de nanofibres de celluloses plus concentrée et de manière plus rapide. La solution de NFC (50 mL) a pour cela été placée dans la centrifugeuse avec de l'acide chlorhydrique 0,1M (1,2 mL) pendant 30 minutes à 12 000 rpm. Le culot a ensuite été récupéré puis placé en chambre froide.

3.2.3 Lyophilisation

La lyophilisation, appelée autrefois cryodessiccation, est une opération de déshydratation à basse température qui consiste à éliminer par sublimation, la majeure partie de l'eau contenue dans un produit. Elle permet ainsi d'obtenir des produits finaux de haute qualité. Un des avantages de la lyophilisation repose sur la capacité du produit lyophilisé à se réhydrater instantanément. Cependant, la faible productivité en lyophilisation, due au mode de fonctionnement sous vide, le plus souvent discontinu, se traduit par des durées de traitement importantes (trois jours). En conséquence, la lyophilisation ne s'applique que pour des produits ayant une forte valeur ajoutée.

La première étape consiste à congeler les NFC pour que l'eau qu'elles contiennent soit transformée en glace. La température doit être inférieure à -50°C tout au long du processus de lyophilisation. Puis l'étape suivante permet la sublimation de la glace, ce qui correspond au passage direct de l'état solide à l'état gazeux. On dessèche donc les NFC en les mettant sous vide : la glace devient de la vapeur et elle est récupérée. Les NFC peuvent ensuite être récupérées pour l'utilisation. Au final, 1 gramme de NFC est recueilli après trois jours de lyophilisation.

3.3 Synthèse du polypyrrole

Différents essais préliminaires ont été effectués pour la synthèse du polypyrrole (PPy) afin d'évaluer les meilleures conditions de la polymérisation. Ainsi différents volume de pyrrole (Py) ont été ajoutés à une solution oxydante de FeCl_3 . Les essais ont été effectués à froid ($4-7^\circ\text{C}$) et à température ambiante (25°C) durant 2 heures. La synthèse a été effectuée sous agitation magnétique. Le précipité polypyrrole a été recueilli par filtration après avoir été rincé à l'eau distillée et séché à 25°C .

3.4 Synthèse du composite

3.4.1 Conditions opératoires

Les NFC sont ajoutées en présence d'une solution de chlorure de fer (III). Le mélange est placé dans un bain de glace pendant 30 minutes afin d'atteindre une température de 4°C . Le pyrrole est ajouté puis la solution est laissée sous agitation durant un temps compris entre 0 et 18 heures. Certains autres réactifs ont été ajoutés à la réaction pour faire varier les propriétés du film. Le Tableau 3-1, montre l'ensemble des paramètres que nous avons fait varier au cours de nos essais [34, 35, 38-40].

Tableau 3.1 Paramètres ayant évolués durant les tests

Paramètres	Conditions
concentration de NFC	0,08% - 1%
concentration de MFC	0,08% - 5%
quantité de FeCl_3	$6,16 \times 10^{-3}\text{M}$; $12,3 \times 10^{-3}\text{M}$
volume de pyrrole	0,05 - 1 mL
temps de réaction	0 min – 18 h
température	4°C ; 25°C ; 80°C
quantité d'ammonium persulfate (APS)	0,5 g
volume de polyvinyle alcool (PVA) (10%)	0,5 - 10 mL
volume de glycérol (30%)	1 - 10 mL
volume de borax (5%)	0,2 - 10 mL

3.5 Techniques d'analyses

3.5.1 Spectroscopie Infrarouge FTIR

Pour déterminer la présence des chaînes de polypyrrole sur les NFC, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge (IR), cependant cette méthode ne fonctionne que pour des échantillons sous forme de poudre solide. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements (Figure 3-3). Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation conformationnelle et structurale des matériaux analysés. Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire. Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructive, qualitative et peut être quantitative. Les spectromètres mesurent les nombres d'ondes (en cm^{-1}) et l'atténuation de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe, permettant ainsi une identification des groupements chimiques.



Figure 3.3 Spectrophotomètre infrarouge Perkin Elmer System 2000 FT-IR

Pour l'analyse des échantillons, il est nécessaire de préparer une pastille de KBr (étalon) qui permettra de faire le « zéro », puis une pastille composée de l'étalon et du produit à analyser. Grâce aux données de la littérature, il nous a été possible d'analyser les spectres obtenus.

3.5.2 Analyse thermogravimétrique (TGA)

Cette technique permet d'enregistrer les variations de masse d'un échantillon en fonction du programme de température qui lui est appliqué. L'échantillon à analyser est placé dans la nacelle d'une balance de précision. La nacelle est ensuite introduite dans un four qui permet de soumettre l'échantillon à un programme de température tout en mesurant en continu l'évolution de sa masse. Les expériences peuvent être réalisées sous atmosphère oxydante ou inerte.

Les analyses ont été effectuées sur un appareil Diamond Pyris TGA/DTA de Perkin-Elmer, avec des températures allant de 105°C jusqu'à 575°C (5 °C/mn) et sous condition inerte (azote) et puis de 575 jusqu'à 1000 °C (10 °C/mn) sous air pour avoir une dégradation totale. Une étape au préalable, de 15 minutes, est nécessaire pour le séchage du produit. Celle-ci permet de passer de 30°C à 105°C afin de s'assurer qu'il n'y ait plus d'eau dans l'échantillon.

3.5.3 XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

Cette technique permet de déterminer la nature des atomes présents en surface sur une profondeur inférieure à 10 nm, (tous les atomes sont détectés sauf l'hydrogène et l'hélium), et leur environnement chimique (type de liaisons). La source excitatrice est constituée de photons X mono énergétiques de très petite longueur d'onde. En adsorbant un photon sous ultravide ($\sim 10^{-9}$ mbar), un atome reçoit une quantité d'énergie ($h\nu$). Il émet alors un électron afin de conserver son état de stabilité initiale: l'électron ainsi éjecté prend la totalité de l'énergie du photon incident.

Dans le cas de l'analyse par XPS (Figure 3.4), l'électron éjecté est un électron de cœur de l'atome, étant donnée l'énergie relativement élevée du rayonnement incident. Cet électron se libère de l'atome, puis de la matière et se déplace avec une certaine énergie cinétique (E_e). Le premier principe de la thermodynamique, (conservation de l'énergie), s'applique ici (Équation 3.2):

$$h\nu = E_c + E_l + W_s \quad \text{Équation 3.2}$$

Avec

E_c : Energie cinétique de l'électron à la sortie de l'échantillon,

E_l : Energie de liaison de l'électron dans l'atome,

W_s : Energie de travail de sortie de l'électron de la couche inférieure.

La caractérisation d'un échantillon se fait grâce à son spectre large bande. Sur le spectre XPS, à chaque raie correspond une énergie de liaison et des tables permettent de déterminer l'orbitale associée de liaison. Il se peut qu'il y ait plusieurs solutions pour une même raie. Or, pour un même élément, le spectre XPS comporte une raie principale et des raies secondaires. Aussi, pour s'assurer de la bonne attribution d'une raie à un élément, on se doit de vérifier les positions et les intensités des raies secondaires.

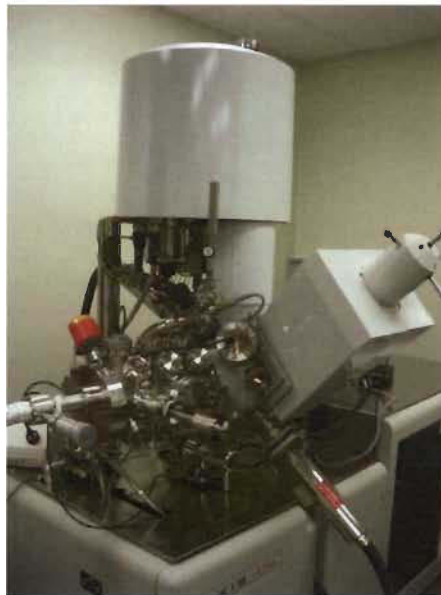


Figure 3.4 Spectromètre de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

3.5.4 Microscopie à balayage électronique (MEB)

La microscopie électronique à balayage consiste à observer la surface d'un échantillon, pour cela nous avons utilisé un appareil JEOL JSM-5500. Pour pouvoir l'utiliser,

l'échantillon doit être conducteur. L'analyse au microscope à balayage électronique consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives donc sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par les détecteurs qui traduisent les signaux en image.

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Les observations ont été réalisées par détection d'électrons secondaires. Ces électrons, émis par la couche superficielle de l'échantillon, sont de faible énergie. L'image obtenue donne une vision topographique de surface avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscopie optique.

Dans les cas des échantillons non conducteurs, ils sont recouverts d'une fine couche d'Au-Pd (6 nm) pour prévenir le phénomène de charges induites par le faisceau primaire et donner une conductivité électrique permettant une émission accrue d'électrons secondaires [61].

3.5.5 Porosimétrie

La mesure de la surface spécifique d'un solide par la méthode B.E.T. (Figure 3.5) résulte des interactions de ce solide avec le gaz à une pression connue, le tout à volume constant.

Dans notre étude, la détermination de la surface spécifique et la caractérisation des pores en volume et en diamètre, ont été effectuées à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à l'aide d'un analyseur d'adsorption de gaz Autosorb 1 (Quantachrome). Avant de procéder aux mesures, l'eau des échantillons est éliminée par dégazage sous vide (pression inférieure à 10^{-6} Torr) à 150°C pendant 12 heures. L'équipement Autosorb permet de mesurer avec de l'azote des surfaces aussi faibles que 0,01 m²/g à condition d'utiliser une masse suffisante d'adsorbant.



Figure 3.5 Porosimètre Autosorb-1 (Quantachrome instruments)

3.5.6 Essais mécaniques unidirectionnels

Un essai de traction est une expérience de physique qui permet de mesurer le degré de résistance à la rupture d'un matériau quelconque. L'essai de traction permet de caractériser les matériaux, indépendamment de la forme de l'objet sollicité, ou la performance d'un assemblage mécanique. Cet essai consiste à placer le film composite à étudier entre les mors de l'appareil de traction (Instron) (Figure 3.6) qui tire jusqu'à sa rupture.

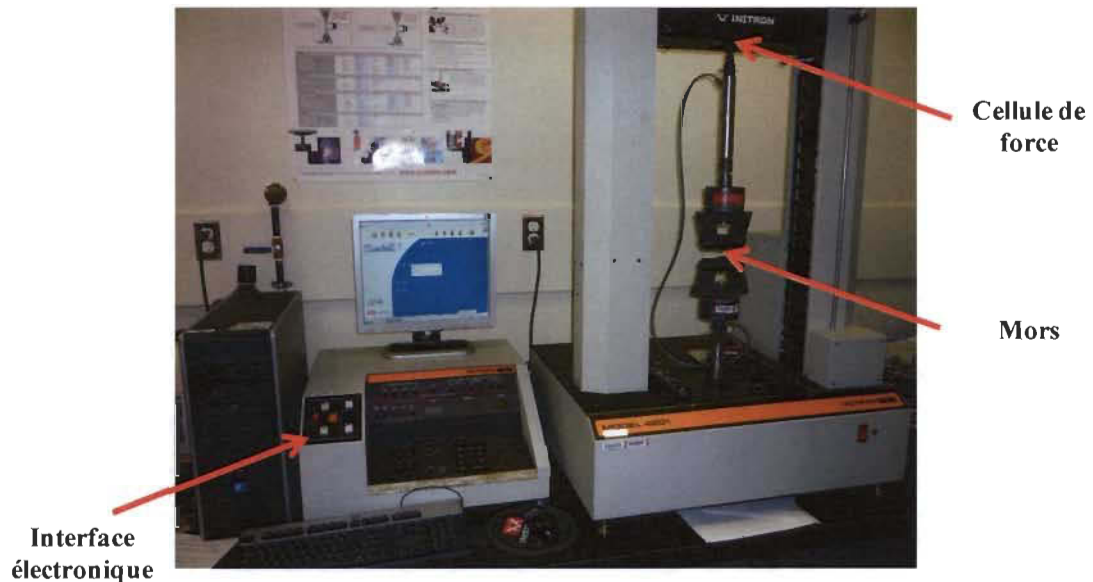


Figure 3.6 Appareillage pour les mesures de traction

On enregistre l'allongement et la force appliquée, que l'on convertit ensuite en déformation et contrainte. L'essai donne plusieurs valeurs importantes telles que le module de Young E (ou module d'élasticité longitudinale), la limite élastique, la limite à la rupture et l'allongement à la rupture, qui mesure la capacité d'un matériau à s'allonger sous charge avant sa rupture. La courbe obtenue est semblable à celle de la Figure 3.7.

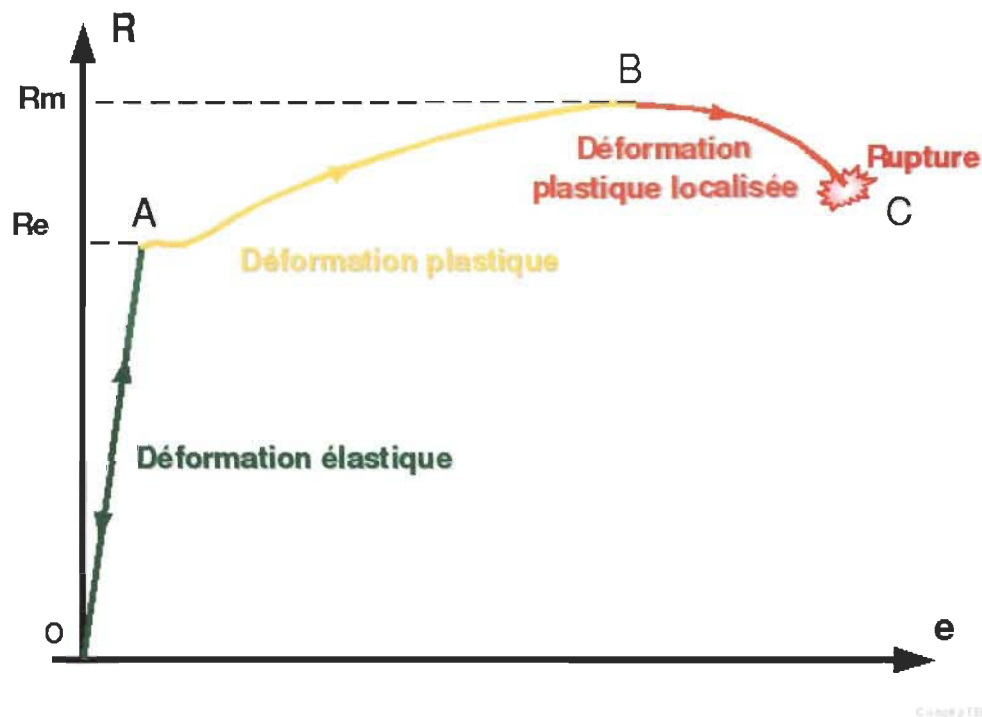


Figure 3.6 Courbe de déformation

Cette courbe contient diverses régions :

OA : domaine élastique à déformation réversible $R=E.e$ (le coefficient de proportionnalité est le module d'Young E) ; le point A marque la limite du domaine élastique ;

AB : domaine de déformation permanente homogène ou de déformation plastique répartie ; le point B se situe à charge maximale et au début de la striction ;

BC : domaine de striction ou de déformation plastique localisée ; C : point de rupture de l'éprouvette.

3.5.7 Mesures électriques

3.5.7.1 Conductivité

La conductivité électrique traduit la capacité d'une solution aqueuse à conduire le courant électrique (Figure 3.8). Cette notion est inversement proportionnelle à celle de résistivité électrique. L'unité de mesure communément utilisée est le Siemens (S/cm) exprimé souvent en micro siemens/cm ($\mu\text{S}/\text{cm}$) ou millisiemens (mS/cm). La mesure des conductivités se fait en courant alternatif, à l'aide d'un conductimètre (pour éviter la polarisation des électrodes), en mesurant la tension aux bornes d'une cellule plongée dans la solution et l'intensité du courant qui y circule. Les cellules sont en général formées de deux plaques conductrices parallèles de section S , séparées par une distance L .

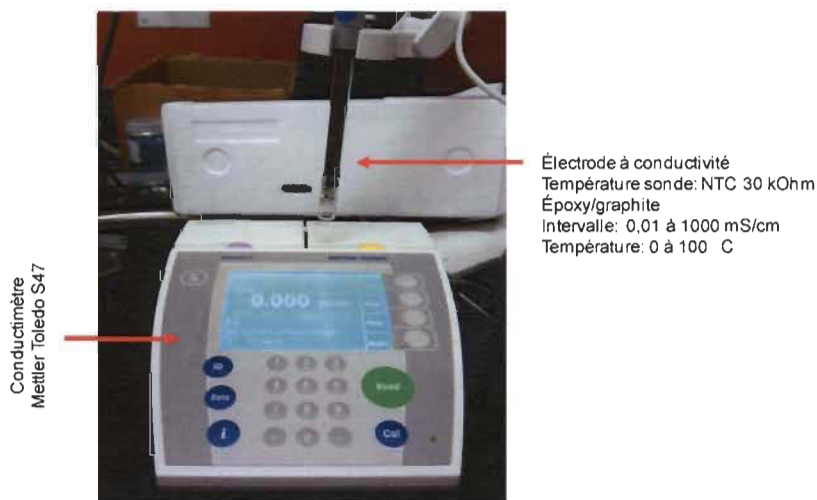


Figure 3.7 Conductimètre

Le rapport S/L dépend de la cellule et permet de passer de la conductance (G) à la conductivité (S) (Équation 3.3).

$$G = \sigma [S / L] \quad \text{Équation 3.3}$$

G étant la conductance de la solution (en siemens, S)

σ la conductivité de la solution et se mesure en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$.

Un autre moyen de calculer la conductivité du composite, est d'utiliser la relation qui existe avec la résistance (Équation 3.4) :

$$G = 1 / R \quad \text{Équation 3.4}$$

3.5.7.2 Résistance

En électricité, le terme résistance désigne l'aptitude d'un matériau conducteur à ralentir le passage du courant électrique et la résistivité représente la capacité d'un matériau à s'opposer à la circulation du courant électrique. La résistance est donc liée à la notion de résistivité par la relation (Équation 3.5) :

$$R = \rho [l / S] \quad \text{Équation 3.5}$$

Où l : en mètre, s : en m^2 , ρ : en $\Omega.m$, R : en Ω

ρ étant un coefficient de proportionnalité qui exprime le pouvoir conducteur d'un matériau. Ce coefficient s'appelle la résistivité. Plus cette valeur est faible, plus le matériau est conducteur. Ceux dont la résistivité est élevée sont des isolants. Ces deux notions servent à mesurer le niveau d'obstacle rencontré par le flux d'électricité lorsqu'il circule à travers une substance. Toutefois, la différence réside dans le fait que la résistivité correspond à la propriété du matériau alors que la résistance se mesure pour un objet spécifique. L'ohmmètre permet de mesurer la résistance, mais dans notre cas, nous utiliserons un multimètre digital visible sur la figure 3-9.



Figure 3.8 Multimètre digital

Chapitre 4 - Résultats et discussion

4.1 Introduction

Il existe de nombreux polymères conducteurs d'électricité, tels que le polyacétylène, le polythiophène, la polyaniline ou encore le polypyrrole, qui sont utilisés dans divers domaines : appareils électroniques, capteurs, dispositifs de stockage d'énergie comme les supercondensateurs électrochimiques. Parmi eux, nous nous sommes plus particulièrement intéressés au polypyrrole qui est un excellent conducteur électrique, avec une bonne stabilité thermique et facile à synthétiser mais qui présente néanmoins de mauvaises propriétés mécaniques, le rendant ainsi inapproprié pour de nombreuses applications.

C'est dans cette optique, que nous avons cherché à améliorer ses propriétés en incorporant un renfort dans la matrice de polypyrrole. Pour cela, le choix d'un matériau poreux ayant une surface spécifique élevée, comme les nanotubes, les fibres cellulosiques etc., semble essentiel pour la formation de composites (ou nanocomposites) ayant à la fois de bonnes propriétés électriques et mécaniques. Cette étude tient compte du concept de la chimie verte puisque qu'elle vise la fabrication d'un composite conducteur à base de nanofibres de cellulose biodégradables et d'un polymère (polypyrrole) qui possède une bonne stabilité environnementale. Les NFC oxydées nous semblent une excellente alternative comme renfort dans les composites à base de polypyrrole. Elles présentent de plus, un caractère biodégradable et renouvelable.

Afin de déterminer les conditions expérimentales optimales permettant d'améliorer les caractéristiques de notre composite conducteur, nous avons évalué l'effet de la quantité de NFC dans le composite ainsi que la variation des différents paramètres pouvant influencer sur la polymérisation du pyrrole. L'objectif étant de rendre le composite plus flexible et plus résistant, sans pour autant diminuer ses capacités à conduire l'électricité.

Ce renfort organique au sein de la matrice de polypyrrole est la clé pour l'obtention de film aux caractéristiques recherchées, c'est pourquoi il est nécessaire de caractériser les fibres avec lesquelles nous avons travaillé, afin d'en tirer le maximum des possibilités.

4.2 Caractérisation des fibres oxydées (FO) et des NFC

L'accessibilité des hydroxyles de la cellulose à un réactif est souvent à la base de la modification de celle-ci. En faisant réagir sur la cellulose un réactif spécifique il devient possible de transformer les groupements hydroxyles en aldéhydes ou en groupements acides de ses zones cristallines et amorphes. Plus la cristallinité de l'échantillon est importante, plus les hydroxyles ont des chances d'être impliqués dans des liaisons hydrogène ce qui entraîne une décroissance du nombre de sites accessibles. Ainsi les groupes OH(2) présente une disponibilité quasi-totale. À l'opposé, les groupes OH(3) sont très peu réactifs et leur accessibilité s'approche de 0 dans le cas d'une cellulose très cristalline car ils sont impliqués dans des liaisons hydrogène. Les groupe OH(6) ont une réactivité intermédiaire, ce qui nous donne l'ordre de réactivité $\text{OH}(2) > \text{OH}(6) > \text{OH}(3)$.

Contrairement à de nombreuses études, nous ne cherchons pas à obtenir uniquement des nanocelluloses cristallines, mais la fibre de cellulose dans son intégralité, c'est-à-dire avec à la fois ses zones amorphes et ses zones cristallines. En effet, il est important pour nous qu'il y ait la présence de ces zones amorphes, car ce sont elles qui vont nous permettre l'obtention de nos fibres oxydées fortement fonctionnalisées.

Plus elles seront nombreuses et meilleur sera le résultat, car elles correspondent à la zone où a lieu l'oxydation TEMPO, dans le but de créer des groupements carboxylates (COO^-). Un phénomène de répulsion électrostatique entre les fibrilles apparaît, favorisant ainsi la séparation et la dispersion des fibres de cellulose [13]. Ainsi, plus il y a de groupements carboxylates et plus la séparation des fibres se fera facilement.

4.2.1 Dosage des carboxylates

Un simple dosage conductimétrique de la pâte Kraft oxydée nous permet de calculer le taux de carboxylates ainsi que le taux de sulfonates comme il est possible de le constater sur la Figure 4.1.

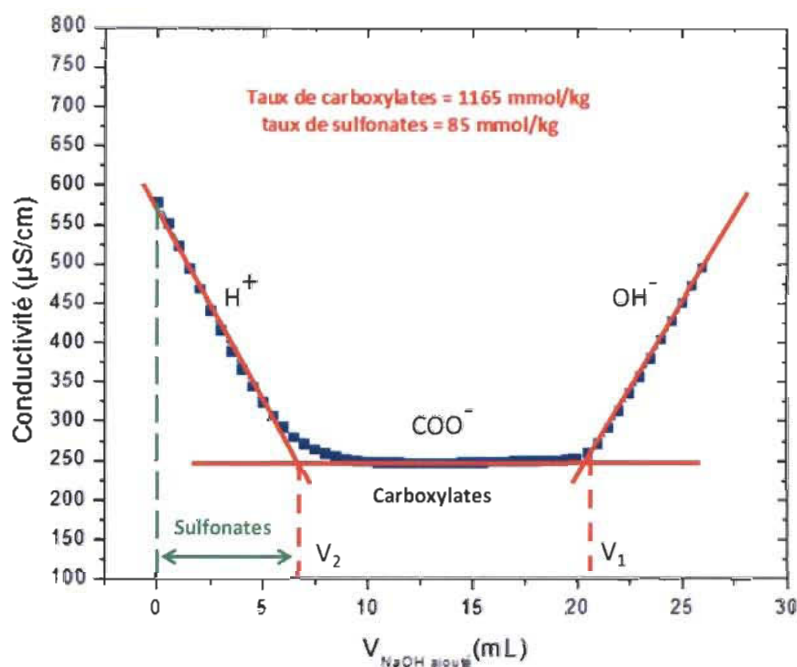


Figure 4.1 Dosage conductimétrique des carboxylates présents sur les NFC

Nous pouvons observer trois zones sur la courbe du dosage :

✓ **Première zone** de 0 à 7 mL de NaOH : cette zone correspond à la neutralisation de l'acide chlorhydrique présent en excès et des sulfonates. Les ions H^+ qui ont une conductivité très élevée ($\lambda_{\text{H}^+} = 35 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$) sont neutralisés par l'ajout de soude, ce qui explique la forte diminution de la conductivité de la solution. Une fois neutralisé, nous observons un plateau correspondant à la deuxième zone.

✓ **Deuxième zone** de 7,5 à 20 mL de NaOH : cette zone correspond au dosage des carboxylates. ($\lambda_{\text{COO}^-} = 4,09 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$). L'ajout des ions Na^+ ($\lambda_{\text{Na}^+} = 5 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$) qui ont sensiblement la même conductivité que les ions COO^- , se compensent. Cela conduit à une conductivité constante jusqu'à saturation des groupements carboxylates.

✓ **Troisième zone** de 21 à 26 mL de NaOH : cette zone correspond à l'excès de soude. Les ions OH^- ($\lambda_{\text{OH}^-} = 19,0 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$) sont introduits en excès, ce qui entraîne une augmentation de la conductivité.

Le taux de carboxylate est déterminé avec l'équation 4.1:

$$X = [C(\text{NaOH}) (V_2 - V_1)] / m_{\text{pâte}} \quad \text{Équation 4.1}$$

X : taux de carboxylates en mmol/kg

C (NaOH) : concentration de soude en mmol/L

V_2 : volume équivalent 2 en Litre (deuxième point d'intersection)

V_1 : volume équivalent 1 en Litre (premier point d'intersection)

$m_{\text{pâte}}$: masse de pâte dosée sèche en kg

Nous avons ainsi pu évaluer le taux de carboxylates à 1165 mmol/kg, ce qui correspond aux résultats obtenus dans la littérature [62,63,64]. On note la présence de sulfonates (85 mmol/kg) en faible quantité. Ceux-ci proviennent de la pâte que nous utilisons. En effet, la transformation du bois en pâte Kraft nécessite un traitement avec des sulfonates qui restent emprisonnées en très faible quantité dans les fibres, ce qui explique leurs présences.

4.2.2 Degré de polymérisation (DP)

Le degré de polymérisation (DP) de la pâte oxydée et non oxydée a été déterminé par viscosimétrie (Tableau 4.1). Nous pouvons constater une différence importante entre les deux, cela montre bien la formation de fibres oxydées beaucoup plus courtes. Cette diminution de la longueur des fibres est due à l'oxydation chimique (TEMPO) assistée d'une défibrillation mécanique.

Le DP obtenu après oxydation correspond aux fibres oxydées et non aux nanofibres, car il est difficile à obtenir par viscosimétrie pour celles-ci.

Tableau 4.1 Degré de polymérisation de la pâte Kraft avant et après oxydation TEMPO

Pâte Kraft	Avant oxydation	Après oxydation
DP	2000	500

4.2.3 Caractérisation des NFC

La caractérisation des NFC a été réalisée par notre équipe du CRML, dans le cadre d'études antérieures lors de la mise au point de la technique que nous avons employée.

Ils ont ainsi pu démontrer que les NFC produites possédaient des dimensions de 3 à 6 nm de largeur et une longueur de quelques micromètres, comme nous pouvons le constater sur la Figure 4.2 [63].

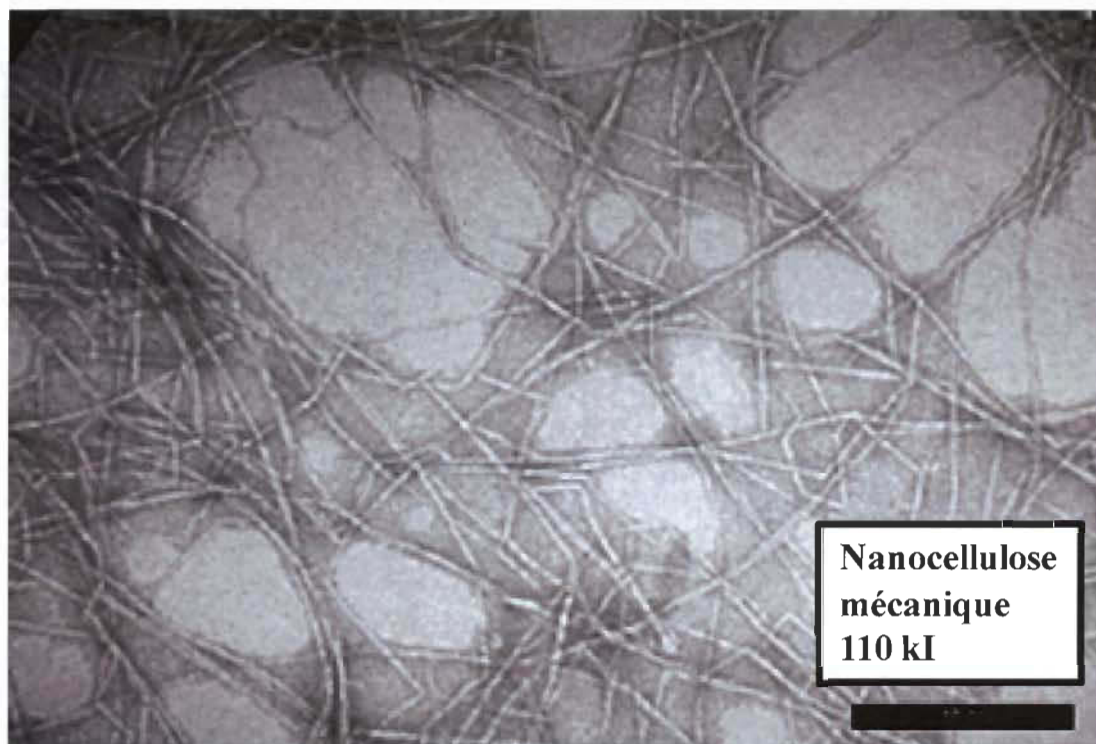


Figure 4.2 Image MET des NFC après traitement mécanique de la pâte oxydée

4.2.4 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (TGA) est une méthode basée sur la perte de masse des échantillons en fonction de la température. Cette méthode nous permet d'accéder à la température de dégradation du matériel cellulosique.

Dans le but de bien caractériser la stabilité thermique des nanofibres de cellulose, il devient crucial de déterminer l'effet des traitements chimiques (TEMPO) et mécaniques (défibrillation) de la pâte Kraft sur la stabilité thermique de ses dérivés (fibres oxydées (sans et avec ultrasons) et nanofibres de cellulose). Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 4.3. Les courbes de dégradation obtenues sont comparables à plusieurs études sur la cellulose oxydée [65,66,67,68].

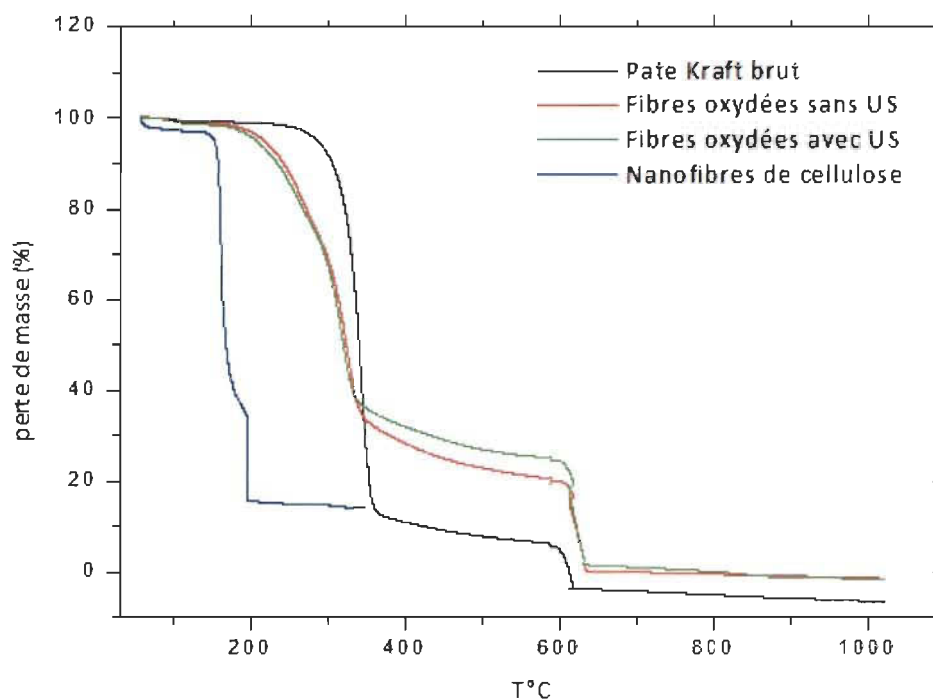


Figure 4.3 Stabilité thermique de la pâte Kraft et de ses dérivés

Les températures de dégradation ont été calculées par la dérivée de la courbe de perte de masse. Les valeurs de température de dégradation maximale (T_m) des échantillons sont présentées dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2 Températures de dégradation maximale du matériel cellulosique après traitement physicochimique (DTG).

Échantillon	T_m (°C) Pic 1	T_m (°C) Pic 2
Pâte Kraft blanchie	341	
Fibres oxydées sans ultrason	261	322
Fibres oxydées avec ultrason	253	316
Nanofibres de cellulose	225	240

Les T_m montrent bien que la stabilité thermique de la pâte Kraft paraît être réduite sous l'effet des traitements physico (désintégration mécanique) chimiques (oxydation TEMPO) puisque la dégradation s'amorce plus rapidement dans le cas des films de nanocellulose par rapport à la pâte Kraft et aux fibres oxydées. Il peut aussi y avoir un effet de compactage qui influence le transfert de chaleur dans les échantillons.

Plusieurs paramètres peuvent être pris en compte pour expliquer ce phénomène tel que l'augmentation de la surface spécifique, la réduction de la taille des fibres, la présence des groupements carboxylates et l'hétérogénéité au niveau de la composition des fibres (courtes et longues). De tels paramètres peuvent influencer la réponse thermique du matériau cellulosique. Ainsi nous pouvons constater que plus les unités cellulosiques sont petites (NFC oxydées < FO < pâte Kraft), plus la température de dégradation sera faible. Ce même facteur peut expliquer la différence de stabilité entre fibres oxydées sans et avec ultrasons, puisque la sonication durant l'oxydation TEMPO contribue à la défibrillation des fibres.

De plus la présence de groupements carboxylates [67] et une surface spécifique plus élevée des échantillons [69], contribue à favoriser cette dégradation. Ainsi la baisse de la température de dégradation de la cellulose oxydée est comparable aux résultats obtenus par Johnson et al, avec lesquels la température passait de 318 °C à 225-231 °C [69].

4.2.5 Microscopie électronique à transmission des fibres

Afin d'observer la morphologie de nos échantillons, la microscopie électronique à transmission (MET) est un outil de choix. La Figure 4.4 présente des clichés MET des échantillons lyophilisés de fibres oxydées (FO) et des nanofibres de cellulose (NFC).

Comme nous pouvons le constater sur ces images, le réseau formé par les fibres de cellulose est totalement différent entre les FO et les NFC. Les FO correspondent à des microfibrilles de cellulose dont le diamètre avoisine les 10 μm de largeur. Nous distinguons parfaitement les fibres qui se révèlent assez volumineuses comparées à celle des NFC. Les NFC sont plus ou moins agglomérées (à cause des liaisons hydrogène), ce qui entraîne la formation d'un maillage plus resserré et donc une porosité plus importante. Selon les travaux de Saito et al. [13], la quantité de groupements carboxylates formé lors de l'oxydation au TEMPO influence fortement l'agglomération des nanofibres, ce qui explique ce réseau dense.

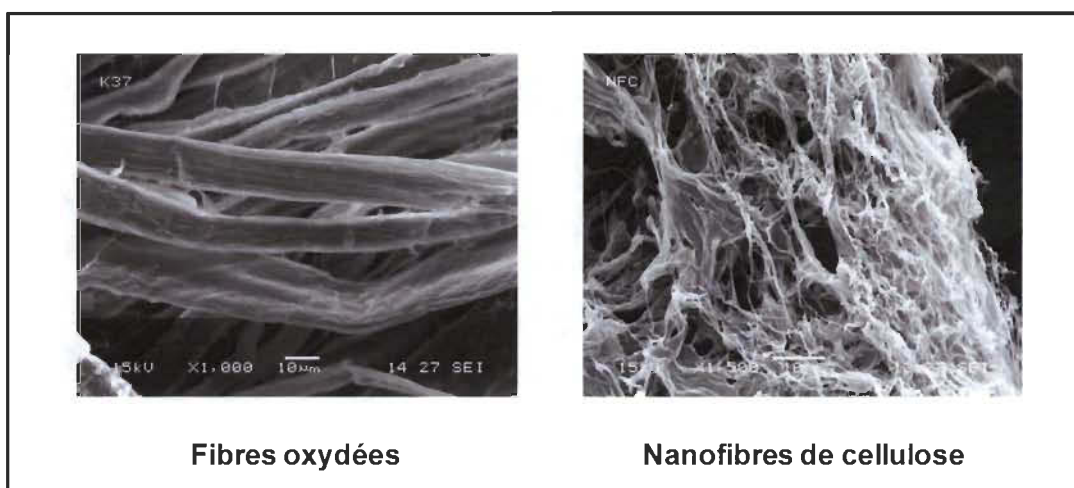


Figure 4.4 Image MET des fibres oxydées et des nanofibres de cellulose

Cependant, les travaux de Saito et al. [13] indique qu'une quantité de carboxylates élevée engendre une meilleure séparation des fibres, or les images MET ne permettent pas de confirmer cette affirmation. Par contre, une agglomération similaire a été observée par Johnson et al. [69] avec un taux de carboxylate de 1200 mmol/kg, similaire à nos résultats. Ce réseau fibreux et poreux des NFC et hautement réactif (riche en groupements carboxyles et hydroxyles) est un point positif pour la suite de notre étude

car comme indiqué dans la section 4.1, nous recherchons un matériau avec une surface spécifique élevée et ayant une bonne réactivité pour favoriser les interactions avec les chaînes de polypyrrole.

4.2.6 Analyse par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie (FTIR) est une méthode rapide qui nous permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels caractéristiques. L'attribution des différentes bandes de spectres de la cellulose a fait l'objet de nombreuses études. Dans cette section, seules les bandes présentant un intérêt pour notre étude sont citées (Tableau 4.3).

Tableau 4.3 Bandes de vibrations observées dans le spectre FTIR de la cellulose oxydée (NFC et FO).

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Type de liaisons chimiques possible
800	Déformation C-H
900	Vibration =C-H
950-1200	Vibration des liaisons C-O
1035	Déformation C-C/C-H
1100	Déformation =C-H
1155	Elongation C-O-C
1250	Déformation O-H
1315, 1335, 1380 et 1408	Déformation O-H
1600	Elongation C=O
2895	Elongation C-H
3350	Elongation O-H

La Figure 4-5 représente le spectre FTIR des NFC oxydées et des fibres oxydées de cellulose.

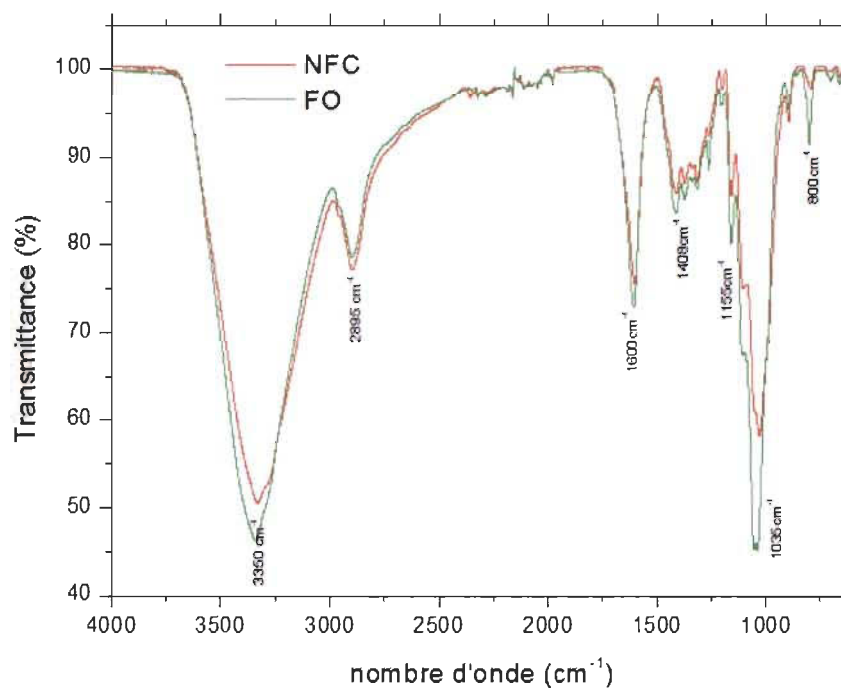


Figure 4.5 Spectre FTIR des FO et des NFC

Les films de NFC présentent les mêmes bandes spectrales caractéristiques de la cellulose que celles de la FO (spectres similaires). À la différence d'un spectre de la cellulose de la pâte Kraft brut, nous pouvons constater l'apparition de la bande d'absorption caractéristique du groupement carboxylate à 1600 cm^{-1} (vibration d'élongation). Cette bande qui est observée pour les deux films, est caractéristique des groupements carboxylates sous forme de sel. La bande d'absorption à 1615 cm^{-1} indique que le substrat cellulosique a réellement été modifié, ce qui est en accord avec la littérature [70].

Dans cette partie, nous avons caractérisé le matériel cellulosique (que ce soit NF ou FO) qui va nous servir comme un renfort dans l'élaboration du composite conducteur à base de polypyrrole et de matériel cellulosique (NFC ou FO). Avant d'entamer la description des résultats concernant la synthèse du composite conducteur, nous présentons dans la partie suivante les résultats décrivant la synthèse du polypyrrole tout en optimisant les paramètres expérimentaux de polymérisation.

4.3 Optimisation des conditions de synthèse du polypyrrole

Le polypyrrole est un des polymères conducteurs, à l'état dopé, dont les propriétés électriques sont les plus stables en présence d'air. Il peut être synthétisé de deux manières, soit par voie électrochimique, soit par voie chimique. *La première méthode* est intéressante pour l'obtention de films de bonne qualité et pour en contrôler sa synthèse. Cependant dans notre étude nous développerons la voie chimique pour deux raisons :

- 1) D'un point de vue technique, notre souci est de créer une coque de polymère autour d'une nanofibre de cellulose et non un film de polypyrrole unique;
- 2) D'un point de vue économique, cette technique est nettement moins coûteuse à mettre en œuvre.

La polymérisation par voie oxydante est la plus utilisée pour sa synthèse car elle permet à la fois d'initier la polymérisation et de doper le polymère (polymérisation radicalaire contrôlée).

Le fait que le polypyrrole constitue la partie majeure du composite (matrice), il semble important de pouvoir contrôler les paramètres expérimentaux intervenant lors de sa synthèse, c'est pourquoi nous avons effectué des tests afin d'optimiser les conditions opératoires de celle-ci : température et temps de polymérisation; quantité de l'oxydant et du pyrrole; choix de l'oxydant; pH de la réaction. Pour cela nous nous sommes appuyés sur des travaux déjà existants dans la littérature.

4.3.1 Étude cinétique de la polymérisation

Afin d'évaluer quel était le meilleur temps de réaction pour la polymérisation du pyrrole, nous avons effectué une série d'essais à 4°C et à 25°C (Figure 4.6). En effet, nous avons pu relever dans la littérature, que la polymérisation du pyrrole à froid, donnait de très bon résultats [71,72].

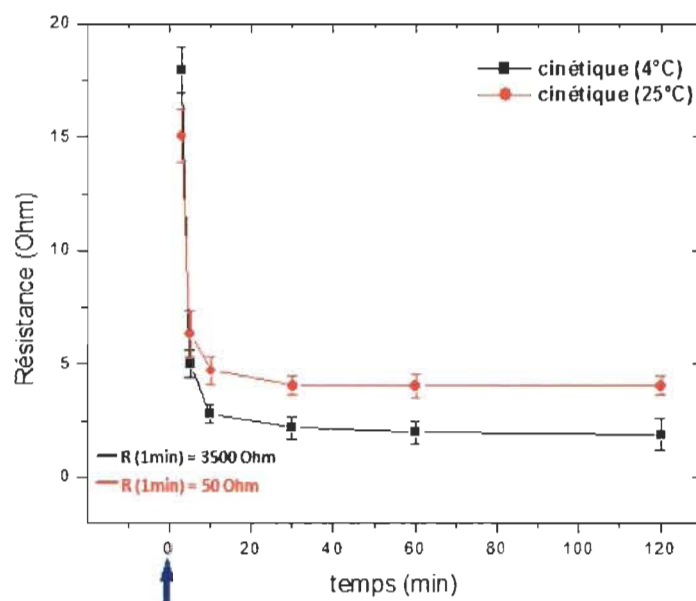


Figure 4.6 Étude cinétique de la polymérisation du pyrrole

La cinétique réactionnelle de la polymérisation du pyrrole en présence de chlorure de fer démontre une faible résistance électrique, soit une bonne conductivité à partir de 10 minutes. Durant les premières minutes, la résistance mesurée est assez élevée, notamment à 4°C. Ceci s'explique en partie par le fait que la polymérisation se fait beaucoup plus lentement à froid et par conséquent les chaînes de polypyrrole sont très courtes. Cela se confirme aussi par la très faible quantité de produit obtenu.

À 25°C, la réaction commence très rapidement et nous pouvons observer le passage de la coloration jaune à vert puis noire, en moins d'une minute après l'ajout du pyrrole, alors qu'il faut 3 à 5 minutes avant de constater ce changement de couleur à 4 °C (Figure 4.7).

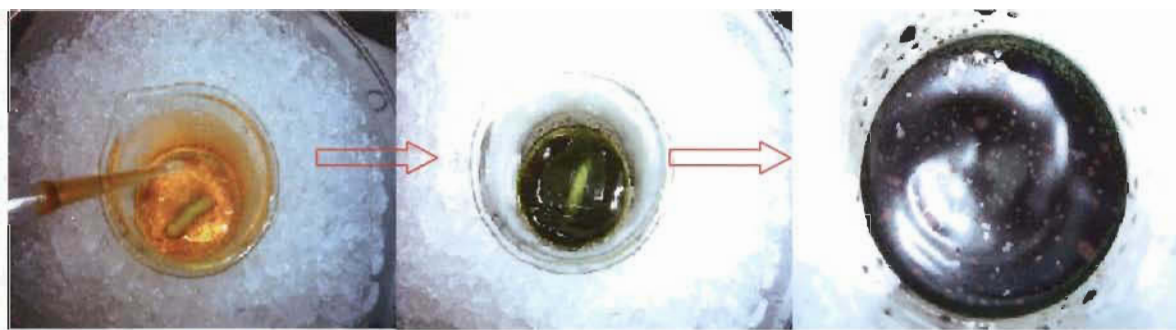


Figure 4.7 Évolution de la coloration de la solution

Au delà de 10 minutes, la résistance du polypyrrole est constante quelque soit la durée de la réaction. Cependant, nous pouvons noter que celle-ci est plus faible lorsque la réaction a été effectuée à froid. En ce qui concerne la quantité de polypyrrole obtenue, celle-ci est croissante durant les 30 premières minutes, puis constante par la suite quelque soit la température. Il n'y a pas de différence notable entre les deux températures. Suite à ces résultats, nous avons conclu qu'il serait préférable pour l'élaboration de notre composite, de travailler à 4°C durant 2 heures, ces conditions nous semblant plus propices.

4.3.2 Variation de l'oxydant et du monomère

Dans la plupart des articles, il ne discute pas en quantité d'oxydant ou en volume de pyrrole ajouté, mais en rapport stoechiométrique oxydant/monomère. Celui-ci avoisine en général 2,3 [35,38,41]. Dans notre étude, nous nous basons sur les masses et les volumes, cela nous permet de se faire tout de suite une idée sur les conditions mises en place et de ne pas perdre de temps à essayer de faire une conversion, qui pour beaucoup, n'aura aucune signification.

Comme nous pouvons le constater sur la courbe (a) de la Figure 4-8, plus le volume de pyrrole ajouté est important plus la résistance diminue jusqu'à atteindre un minimum de $1,9\Omega$. Cette valeur est atteinte à partir de 0,5 mL de pyrrole et demeure constante par la suite.

Nous avons également constaté lors de cet essai qu'avec des volumes inférieurs à 0,5 mL, le pyrrole est en quantité limitante dans la solution par rapport à la solution de fer (0,61 M), ce qui explique ces résistances plus élevées. De plus, il reste encore beaucoup d'ions Fe^{3+} dans la solution comme nous avons pu le constater lors de la filtration. La quantité de polymère obtenu est également plus faible. Avec 0,5 mL et plus de pyrrole introduit, la résistance est identique et la quantité de polypyrrole est sensiblement la même.

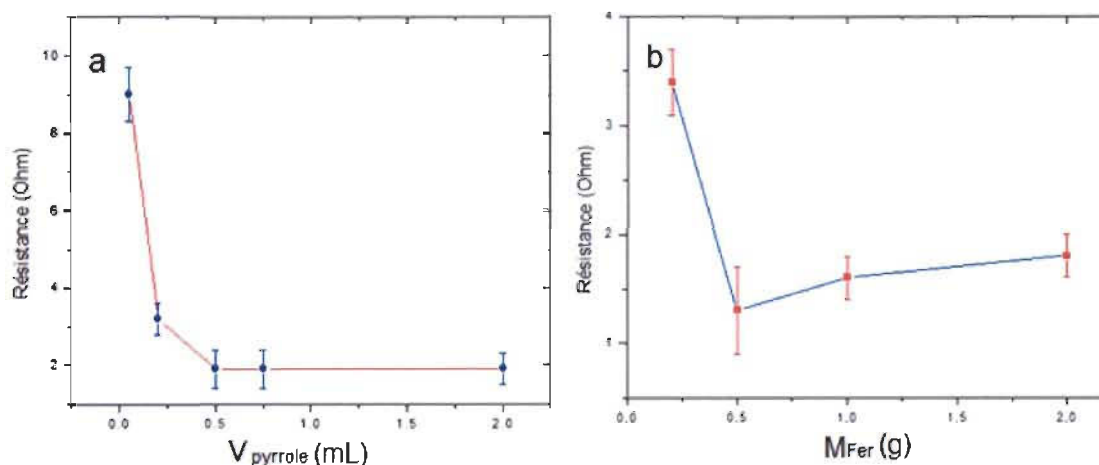


Figure 4.8 Effet de la quantité de pyrrole (a) et d'oxydant (b) sur la résistance du polymère

En ce qui concerne l'oxydant, nous avons travaillé avec le chlorure de fer qui est le plus couramment utilisé dans la littérature [35, 38, 39, 40, 41], même s'il existe d'autres oxydants susceptible d'être utilisés. A partir des tests précédents, nous avons fixé le volume de pyrrole à 0,75 mL pour évaluer l'influence de la quantité de fer, car ce volume nous paraissait le plus judicieux compromis entre une bonne conductivité et un souci d'économie de réactif (Figure 4.8).

Quelque soit la quantité de fer utilisée, nous pouvons conclure que la résistance est faible et cela avec un minimum de 5 grammes de chlorure de fer. Cependant il faut noter une légère élévation de la résistance si la proportion de fer augmente vis-à-vis du pyrrole.

Nous pouvons expliquer ce phénomène par le fait que plus il y a de fer, plus la solution est acide. Cela conduit à la formation d'un produit secondaire, le 2,5-bis(2-pyrrolyl)pyrrolidine, qui engendre une diminution de la longueur de conjugaison des chaînes de polypyrrole, et donc une augmentation de résistance, comme ont pu le démontrer Rapi et al. dans leurs travaux [41]. Néanmoins, nous utiliserons 1gramme de FeCl_3 pour la formation de notre composite afin de garder un rapport molaire (1,75) proche de 2, car il a été démontré que le rendement de la réaction diminuait plus ce rapport était faible [70].

4.3.3 Choix de l'oxydant

Après avoir recensé dans la littérature une série d'essais réalisés à partir du persulfate d'ammonium (APS) [55] nous avons évalué l'efficacité de cet oxydant pour le comparer au chlorure de fer (Figure 4.9). Nous avons constaté que les résultats étaient supérieurs avec le chlorure de fer comparativement à l'APS, mais aussi que nous obtenons de meilleurs résultats à 4°C plutôt qu'à 25°C dans les deux cas.

Nous avons également pu constater que la polymérisation débute plus rapidement avec l'APS à 4°C, ce qui est visible par la faible résistance mesurée dans le temps, contrairement au fer, mais la quantité de produit obtenu avec l'APS est plus faible qu'avec le FeCl_3 au delà de 30 minutes. Suite à ces résultats, nous avons décidé d'utiliser le fer à 4°C comme solution oxydante pour la synthèse de notre composite.

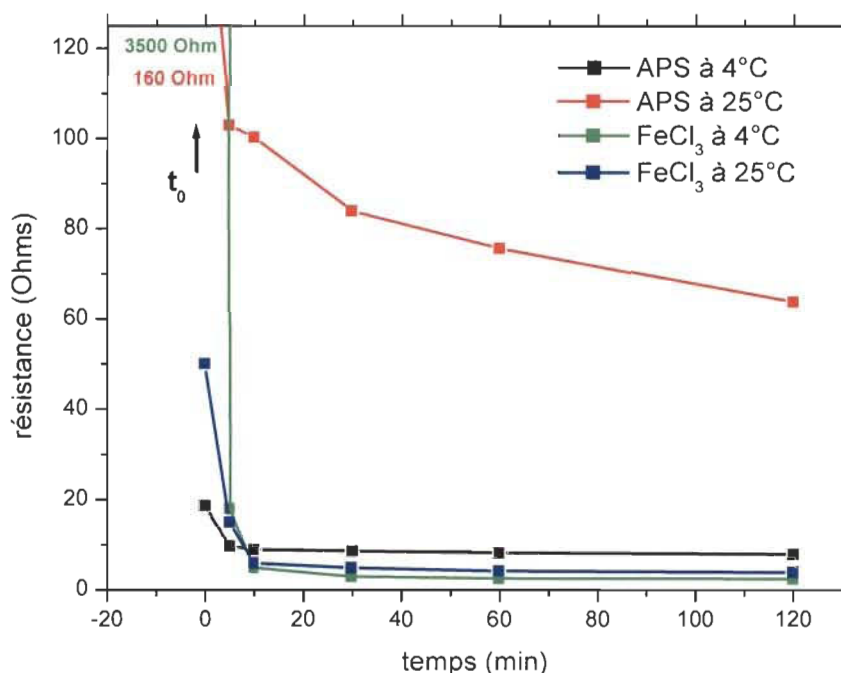


Figure 4.9 Conductivité en fonction de l'oxydant et de la température

4.3.4 Influence du pH

Le pH de notre solution de chlorure de fer étant très acide, nous avons décidé d'effectuer des essais à pH basique afin d'évaluer l'influence de celui sur la réaction (Tableau 4.4) :

Tableau 4.4 Influence du pH sur la résistance

pH	R_{PPy}
~ 2	2 Ω
~ 10	8,98 k Ω
~ 13	1,6 M Ω

Nous avons constaté une très forte augmentation de la résistance avec l'élévation du pH. Cela s'explique en partie par le fait que la polymérisation est défavorisée par manque d'oxydant. En effet, les ions Fe^{3+} sont sans doute piégés en solution par simple complexation avec les ions OH^- , pour former des complexes $Fe(OH)_x^{x+}$, comme le laisse supposer le changement de couleur de la solution en passant d'un jaune transparent à une solution opaque couleur rouille. Après filtration, on obtient une pâte de couleur marron qui au contact de l'air devient noire. Lors du séchage, celle-ci s'est complètement fissuré comme le montre la Figure 4.10.

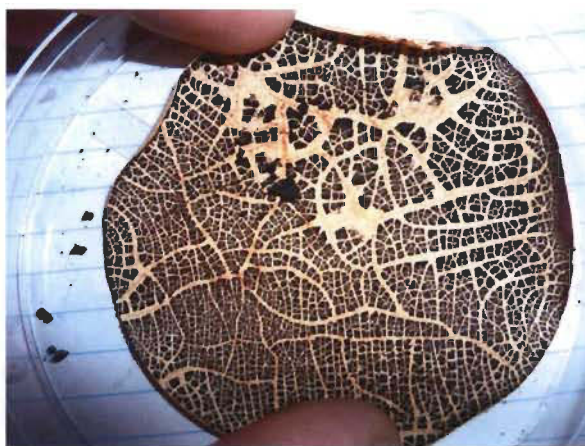


Figure 4.10 Film de polypyrrole à pH 13,5

4.3.5 Analyse du polypyrrole par FTIR

Le polypyrrole étant un polymère conducteur très intéressant, il fait l'objet de nombreuses études [73, 74, 75, 76], qui nous ont permis d'attribuer les bandes d'absorption majeures aux différents types de liaisons chimiques. Le Tableau 4.5 résume toutes les bandes de vibrations (déformation et élongation) caractéristiques de la structure du polypyrrole [73-76].

Tableau 4.5 Bandes de vibration observées dans la structure de polypyrrole

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Type de liaisons chimiques possible
750	Déformation C-H de l'anneau de pyrrole en dehors du plan
874	Vibration =C-H hors du plan
955	Déformation C-C/C-H de l'anneau en dehors du plan
1079	Déformation =C-H et N-H de l'anneau de pyrrole dans le plan
1120	Vibration des liaisons C-C/C=C l'anneau de pyrrole
1271	Vibration des liaisons C-H/C-N dans le plan
1430	Élongation C-C dans l'anneau de pyrrole
1520	Élongation C-N/C=C dans l'anneau de pyrrole
1680	Eau adsorbée (bande large)
1720	Vibration C=O (oxydation de polypyrrole)
2292-2330	Vibrations C=N ⁺ H/C-N ⁺ H ₂ /C-N ⁺ H (structures polaron et bipolaron)
2800-2830	Élongation C-H

Les principales bandes de déformation et de vibration de l'infrarouge permettant l'identification du polypyrrole synthétisé ont été observées, tout comme les bandes des amines cycliques, ce qui confirme le bon déroulement de la réaction de polymérisation du pyrrole par voie oxydative.

Les bandes à 860 et 1160 cm^{-1} correspondent à l'état dopé du polypyrrole. De plus, les bandes vers $2292\text{-}2330\text{ cm}^{-1}$ confirment la présence d'une charge positive qui est caractéristique du polypyrrole dopé. Comme nous pouvons le constater, les deux spectres obtenus sont similaires (Figure 4.11). On observe que la température n'a pas d'effet significatif sur les types de liaisons chimiques formées suite à la réaction de polymérisation oxydative, mais plutôt sur la vitesse de cette dernière.

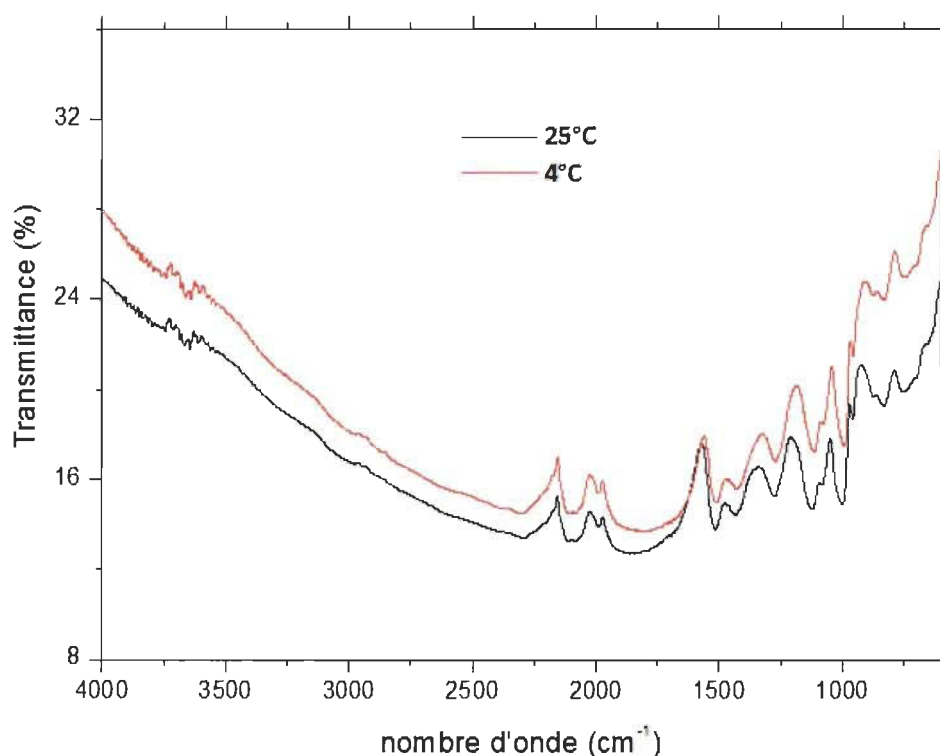


Figure 4.11 Spectre FTIR du polypyrrole synthétisé à 4 et 25°C

Puisque que la température du milieu réactionnel n'influence pas la réaction de polymérisation, nous avons entrepris l'étude cinétique de la polymérisation du polypyrrole à 4°C pendant 3 et 120 minutes. Les spectres FTIR sont illustrés dans la figure 4.12. Nous pouvons observer la similarité des spectres FTIR du polypyrrole synthétisé durant 3 et 120 minutes. Ce résultat nous indique que même le temps de polymérisation n'a pas d'effet significatif sur la structure chimique du polypyrrole formé.

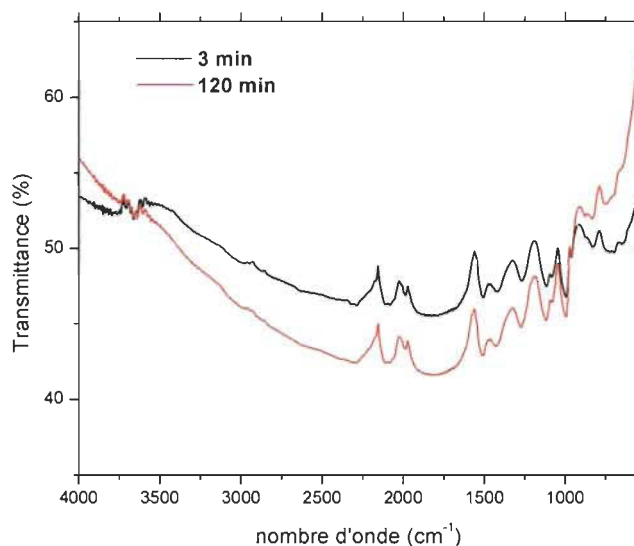


Figure 4.12 Spectre FTIR du polypyrrole synthétisé durant 3 et 120 min à 4°C et en présence de FeCl_3

En se basant sur les données de la figure 4.6 concernant la variation de la résistance électrique du polypyrrole le long de la cinétique réactionnelle, nous pouvons constater que le polypyrrole s'est bel et bien formé même à 3 minutes, où nous avons observé une résistance très élevée.

4.3.6 Bilan de la polymérisation

Le polymère synthétisé présente de bonnes propriétés électriques avec l'emploi de chlorure de fer comme agent oxydant dans la réaction de polymérisation par rapport à l'APS. Cependant il n'a pas été possible d'obtenir de film puisqu'il n'y a pas de grande cohésion entre les microparticules de polypyrrole comme il a été remarqué à la figure 4.10.

Les microparticules s'agglomèrent entre elles pour former des gros agrégats (Figure 4-13), qui au toucher perdent leur consistance. Ces résultats nous ont convaincu d'effectuer des essais pour l'élaboration du composite avec les NFC, à 4°C durant 2 heures. De plus, nous n'effectuerons pas de modification du pH de la solution, celle-ci

demeurera acide, néanmoins nous effectuerons des analyses afin de déterminer si ce pH acide n'a pas d'incidence sur nos nanofibres.

Étant donné que les nanofibres ne sont pas de bons conducteurs (résistance électrique élevée), il devient donc intéressant de pouvoir insérer les NFC dans la matrice de polypyrrole sans altérer de façon trop significative son pouvoir conducteur.

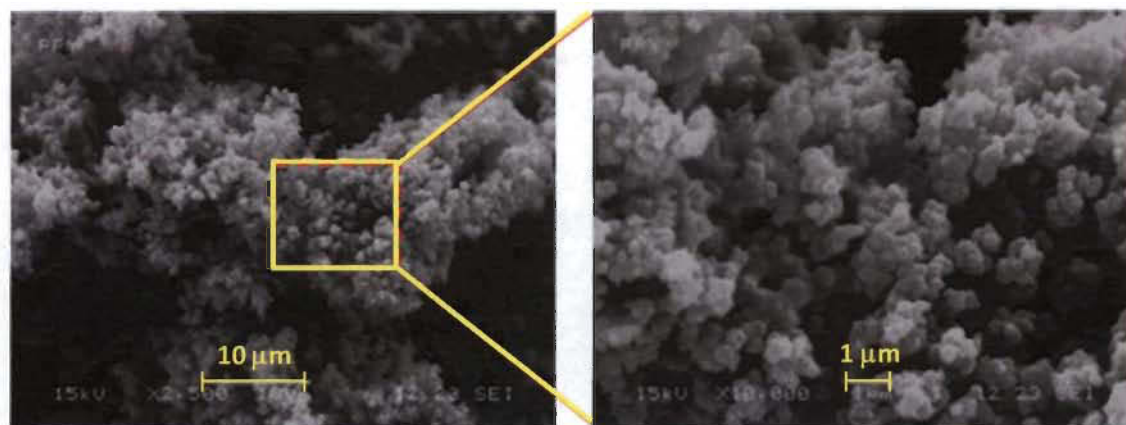


Figure 4.13 Images MEB des particules de polypyrrole obtenues par polymérisation de pyrrole en présence d'un oxydant (FeCl_3)

4.4 Composite conducteur à base de polypyrrole et de NFC

Dans la fabrication de notre composite conducteur, nous utiliserons les NFC issus de l'oxydation de la pâte Kraft avec le système oxydant $\text{NaOCl}/\text{NaBr}/\text{TEMPO}$ comme matériau de base.

Le nanocomposite à base de NFC et de polypyrrole peut offrir les propriétés mécaniques de la cellulose combinées avec les propriétés électriques des PPy. Celui-ci sera synthétisé par nanorevêtement du polypyrrole sur les nanofibres de cellulose à froid durant 2 heures. La formation du composite a été réalisée par une technique appelée «Chemical Polymerization Induced Adsorption Process» [39, 41, 46, 48].

Les nanofibres de cellulose servant à renforcer la matrice de polypyrrole, elles vont se comporter comme des barres adsorbantes riches en groupes fonctionnels (hydroxyles et

carboxyles) sur lesquelles la réaction de polymérisation aura lieu pour former un revêtement de particules de polypyrrole.

Dans le but de comprendre les interactions qui se produisent et le comportement physicochimique du composite conducteur, une série de caractérisations a été effectuée.

4.4.1 Interaction NFC-PPy

4.4.1.1 Mesures XPS

Afin de déterminer les différents types d'interactions possibles entre la nanofibre de cellulose et le polypyrrole, nous avons effectué des analyses avec l'XPS. Cette technique de spectroscopie à photoélectrons X demeure efficace et très sensible aux différents types de liaisons qui peuvent exister à la surface du film du composite (Figure 4-14).

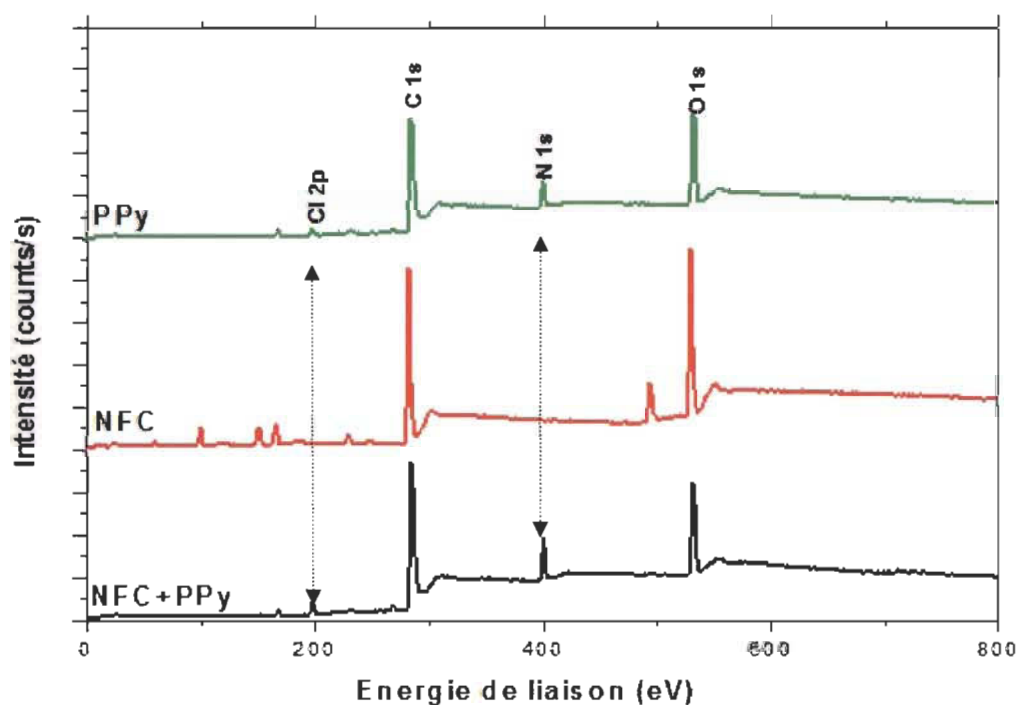


Figure 4.14 Spectres des énergies de liaison au sein des différents échantillons

L'analyse de ces spectres nous permet de constater que le composite obtenu est bien formé de NFC et du polypyrrole par la présence d'atome d'azote et de chlore dans le

composite, qui sont préalablement absents du spectre des NFC. Nous pouvons noter aussi la présence d'un atome d'oxygène sur le spectre du polypyrrole. Cette présence peut s'expliquer soit par la présence d'une couche d'eau physisorbée à sa surface étant donné le caractère polaire ou soit par une légère oxydation (overoxidation) de la chaîne carbonée en surface.

Par contre, à partir de ces spectres, il n'est pas possible de déterminer les liaisons qui s'établissent dans le composite. Pour cela nous avons d'abord réalisé une déconvolution des pics des différents atomes (N, O, C) présents dans le composite. Ces déconvolutions sont présentées en annexe 1 et analysées.

De plus, cette technique a permis de déterminer le pourcentage atomique des différents éléments chimiques qui confirment ainsi le renforcement du polypyrrole par le matériau nanocellulosique, comme nous pouvons le voir sur la figure 4.15.

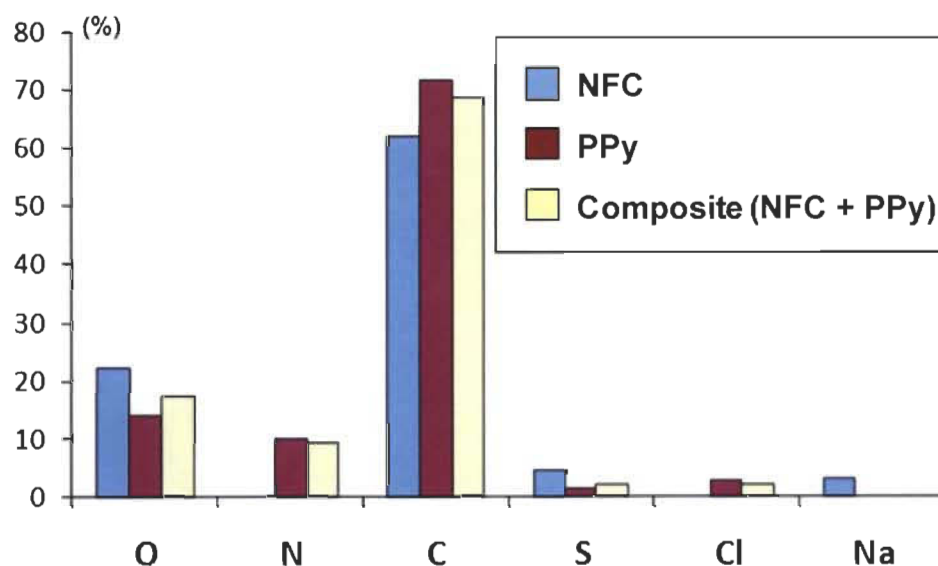


Figure 4.15 Graphique du pourcentage des atomes dans nos échantillons

La présence de nanofibres de cellulose dans le composite entraîne une augmentation du nombre de carbone et d'oxygène présent, ce qui est confirmé par l'augmentation de leur pourcentage par rapport au polypyrrole (Figure 4.16). Ces deux augmentations se font au détriment des atomes d'azote et de chlore qui voient du coup leur pourcentage diminuer

(cela ne signifie pas par contre que leur nombre diminue). Nous pouvons remarquer une disparition des atomes de sodium, qui sont éliminés lors du lavage du composite. Les groupements carboxylates de la cellulose ayant réagi avec les chaînes de polypyrrole, n'interagissent plus avec le sodium, qui n'est alors pas retenu.

Pour l'analyse des spectres de déconvolution des atomes présents dans les différents échantillons nous avons utilisé des données de la littérature [77, 78, 79, 80]. Nous avons en premier lieu regardé l'analyse de l'azote, puis celle de l'oxygène et enfin celle du carbone.

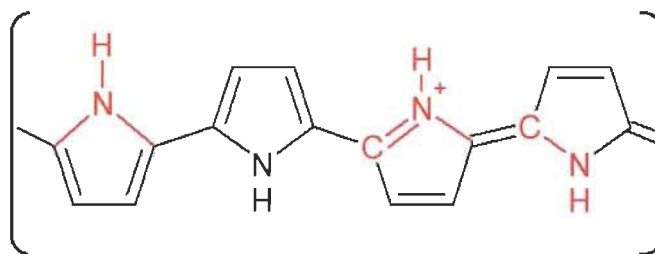


Figure 4.16 Schéma d'une molécule de polypyrrole

Les spectres de déconvolution de l'élément d'azote N 1s présent dans le polypyrrole et le composite conducteur sont illustrés dans l'annexe 1. En tenant compte de la structure chimique du polypyrrole, la déconvolution du pic N 1s présent dans le spectre du polypyrrole et du composite nous a permis de distinguer 3 à 4 pics suivant les énergies de liaisons correspondantes. Ces liaisons sont : N-1 : -NH- amine (400,8 eV); N-2 : -N(+) polaron et =N(+) bipolaron (401,6 eV) et N-3 : =NH(+) et N-1 : -C=N- imine (398,9 eV). Par comparaison entre les pics de déconvolution de N 1s entre le polypyrrole et le composite, nous constatons que le pic N-1 (amine) du polypyrrole diminue après la formation du composite conducteur. Par contre, le pic N-2 (amines protonés) du polypyrrole devient plus importante dans le composite. Ceci peut s'expliquer par les interactions électrostatiques qui se font entre les chaînes des nanofibres (plutôt les carboxylates) et les amines du polypyrrole.

En ce qui concerne l'oxygène présent dans les dérivés d'unités anhydroglucose (annexe 2), il est possible de distinguer différents types de liaisons chimiques : O-1 : carboxyle

COOH /C-OH (531,5 eV); O-2 : hydroxyle C-OH (532,5 eV); O-3 : O-C ou C-O-C (533,68 eV) et O-4 : eau adsorbée (534 eV et plus). Ces résultats correspondent à ceux recensés dans la littérature. Dans le cas de NFC, il est logique de prévoir une telle quantité d'oxygène venant de ses groupements hydroxyles, éthers et du groupement carboxyles (Figure 4.17)

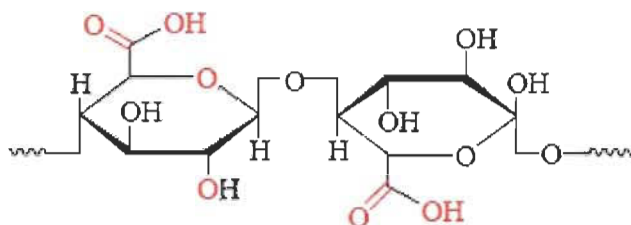


Figure 4.17 Schéma d'une chaîne de cellulose oxydée

Bien qu'il soit observable sur le spectre du PPy, nous ne le détaillerons pas car il s'agit juste d'une pollution de notre échantillon (présence d'eau). Pour le composite en revanche, deux types de liaisons chimiques sont visibles: -C=O (532,16 eV) correspondant au groupement carboxyle; -C-O- et -C-O-C- (533,68 eV) correspondent soit au hydroxyle soit à l'atome d'oxygène intracyclique. Suite à ces résultats, nous pouvons en conclure que les nanofibres sont bien présentes dans le composite.

En observant les spectres présentés à l'annexe 3 concernant la structure chimique des composites conducteurs, nous pouvons constater la présence de 4 ou 5 types de carbone selon le composé. Ainsi, d'autres types de liaisons sont souvent observables pour C 1s sur les spectres du composite conducteur. Ces liaisons sont : C1 : C-C/C-H (285 eV); C2 : C-N/C=N (285,94 eV); C3 : C=O/C-N⁺/O-C-O ou -N-C=O (287,33 eV); C4 : O-C=O/C=O (288,67 eV), et un cinquième pic vers 291 eV qui est attribuable au phénomène de transfert d'électrons π - π^* dans le système aromatique des chaînes de polypyrrole [81]. Le même type de liaison a été observé dans le spectre du polypyrrole, ce qui confirmerait notre hypothèse.

En faisant la comparaison entre les spectres de déconvolution de C 1s du composite avec ceux des NFC et du PPy, nous pouvons constater une certaine similarité au niveau des

énergies de liaisons formées avec le carbone C 1s. À titre d'exemple, les mêmes types de liaisons chimiques (carbones aliphatiques; éther, carboxyle, amine, ...) coexistent dans le renfort NFC et la matrice PPy, avec un léger déplacement chimique. Ce déplacement chimique s'explique par les interactions physicochimiques ayant lieu lors de la formation du composite telles que : les liaisons hydrogène (N...H et O...H); des attractions électrostatiques (COO^- et N^+) qui concernent l'établissement de liaisons covalentes entre l'amine du polypyrrole et le carboxyle de la nanofibre de cellulose (liaison amide). Cette liaison amide est attribuable au pic C-3 du spectre de déconvolution du composite conducteur (annexe 3).

Il est aussi important de noter que le pourcentage du carbone C-1 (carbones aliphatiques) présent dans les nanofibres de cellulose diminue d'une façon brusque lors de la formation du composite. Un tel résultat est surprenant et même inattendu et peut être expliqué soit par un phénomène d'oxydation intense des chaînes cellulosiques et des unités cycliques du polypyrrol, soit par une dégradation des nanofibres de cellulose due à la solution oxydante très acide. Cette interprétation demeure à élucider et sujet à des essais expérimentaux.

4.4.1.2 Microscopie électronique à balayage

Pour mieux comprendre comment s'articule le polypyrrole avec les NFC dans notre composite, nous avons analysé sa topographie par MEB. Il est intéressant d'avoir une idée de la morphologie des nanofibres de cellulose (renfort) ainsi que des nano/microparticules de polypyrrole (matrice) afin de pouvoir les identifier correctement dans le composite. Grâce à la résolution de l'appareil, l'observation des nanofibres nous indique que celles-ci mesurent à peine 10 nm de largeur et environ 200 nm de longueur (Figure 4.18). Nous avons également pu observer la présence de feuillet de cellulose et d'un réseau de fibres assez important.

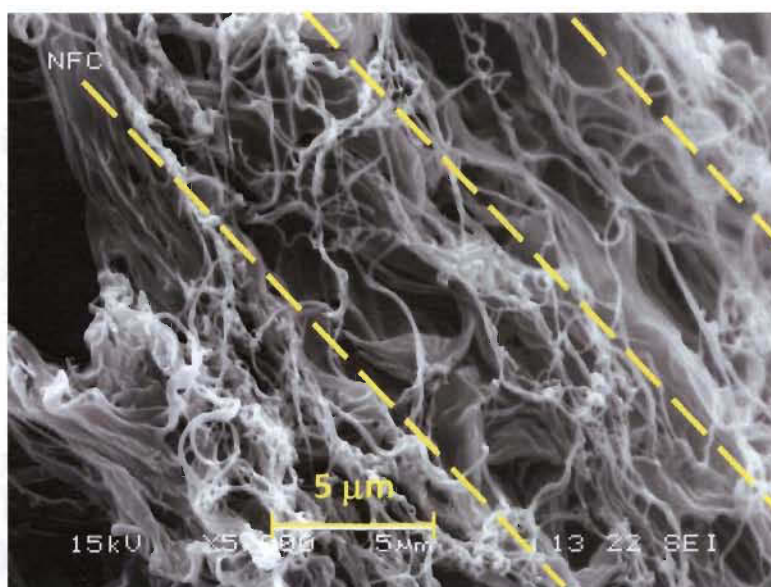


Figure 4.18 Image MEB des nanofibres de cellulose

Au niveau du polypyrrole (Figure 4.19), nous pouvons observer la présence d'un assemblage des microparticules micrométriques sous forme de champignons (de l'ordre de 200 nm de diamètre).

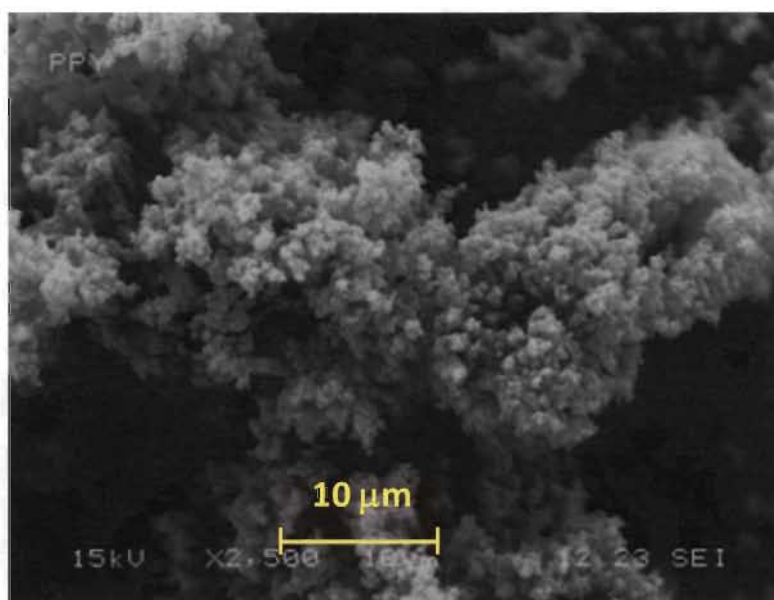


Figure 4.19 Image MEB du polypyrrole

Une certaine homogénéité au niveau de la distribution de la taille des particules a été observée suite à la réaction de polymérisation du pyrrole par voie chimique. Pour le composite, nous avons pu constater une surface très rugueuse avec un réseau tridimensionnel assez poreux dû aux NFC. Les déformations des fibres de cellulose observables sur la Figure 4.20, peuvent être dues au traitement acide lors de la polymérisation de pyrrole sur les surfaces du matériel cellulosique, ce qui pourrait expliquer cette topographie avec essentiellement la présence de feuillet.

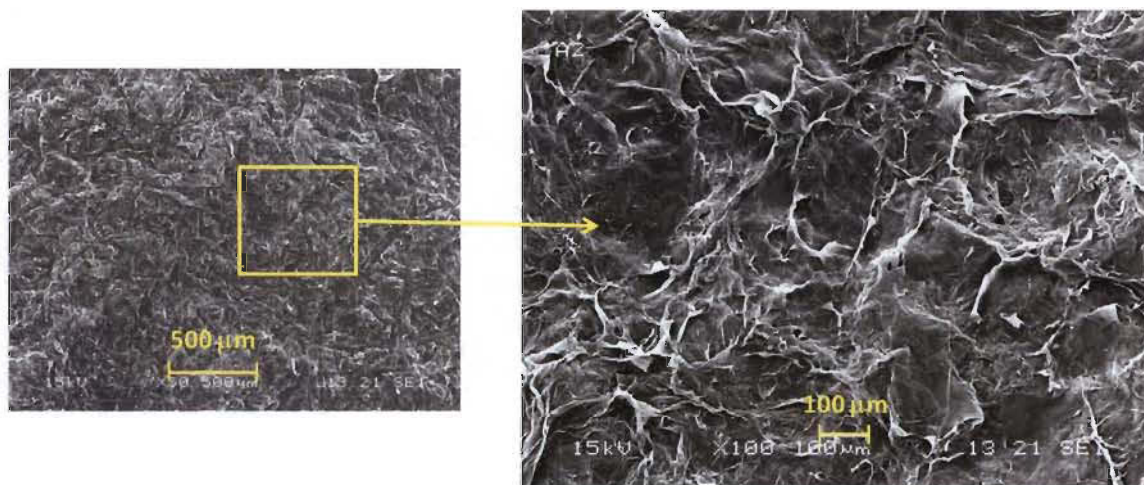


Figure 4.20 Image MEB de la topographie du composite

Ainsi il est possible d'observer la cellulose sous différentes formes: des feuillets, des microfibrilles individuelles (annexe 4) ou encore des agrégats de nanofibres de cellulose bien enchevêtrés avec les particules de polypyrrole, comme sur la Figure 4.21. La Figure 4.21 montre bien la déposition des microparticules de polypyrrole (champignons) tout le long de la fibrille de cellulose ainsi que sur les feuillets.

Nous pouvons observer sur la Figure 4.22 le phénomène de fissuration du composite dans le cas d'un film fragile. Celui-ci résulte d'une zone riche en microparticule de polypyrrole et faible en NFC. La mauvaise cohésion existante entre les particules de polypyrrole entraîne une fragilisation du film, et sans renfort suffisant, celui-ci ne peut résister à une contrainte mécanique.

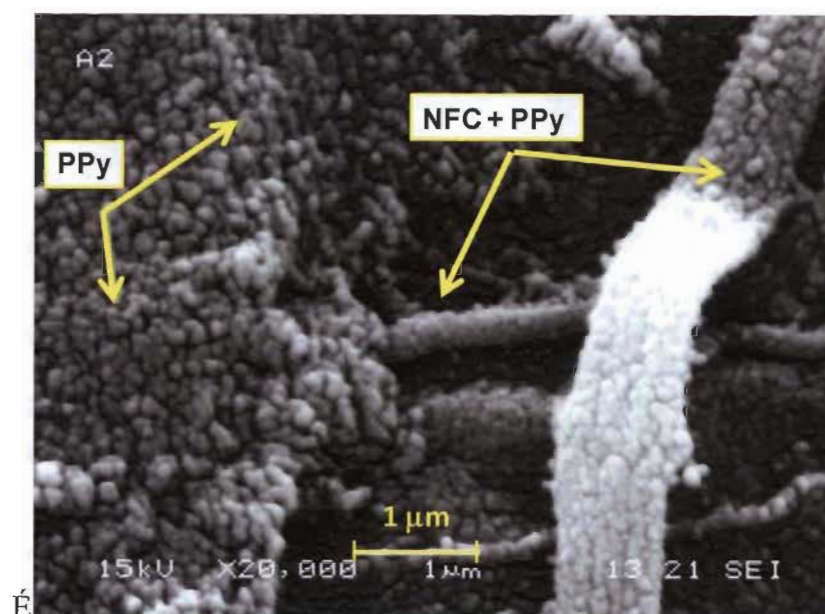


Figure 4.21 Image MEB d'une NFC recouverte de polypyrrole

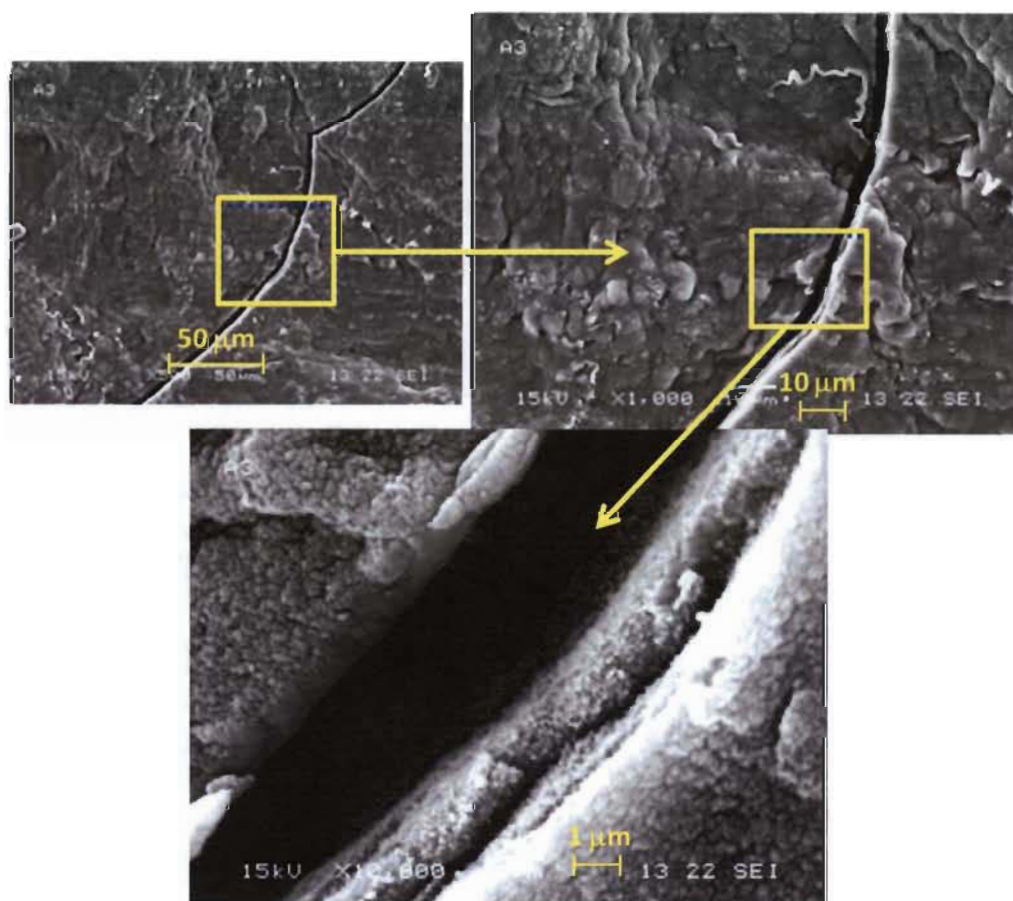


Figure 4.22 Image MEB d'une zone de fissuration du composite

De plus, les images MEB dans la figure 4.22, concernant la propagation d'une fracture dans le film composite expliquent en partie la difficulté que nous avons à fabriquer un film flexible à partir de la poudre de polypyrrole toute seule. Comme le montre ces images MEB, on voit clairement que la fissuration s'est produite dans une zone très riche en microparticules de polypyrrole (où il n'y a pas de cohésion). Cette image nous confirme bien l'importance de renforcer cette matrice de PPY par un réseau fibreux de NFC.

4.4.1.3 Analyse infrarouge

Comme il est possible de le constater sur la Figure 4.23, les bandes caractéristiques des NFC disparaissent dans la masse de polypyrrole. Ceux-ci se retrouvent masqués par les bandes du polypyrrole présent en plus grande proportion dans le composite, ce qui explique cette très forte similitude entre les spectres du composite et celui du PPY.

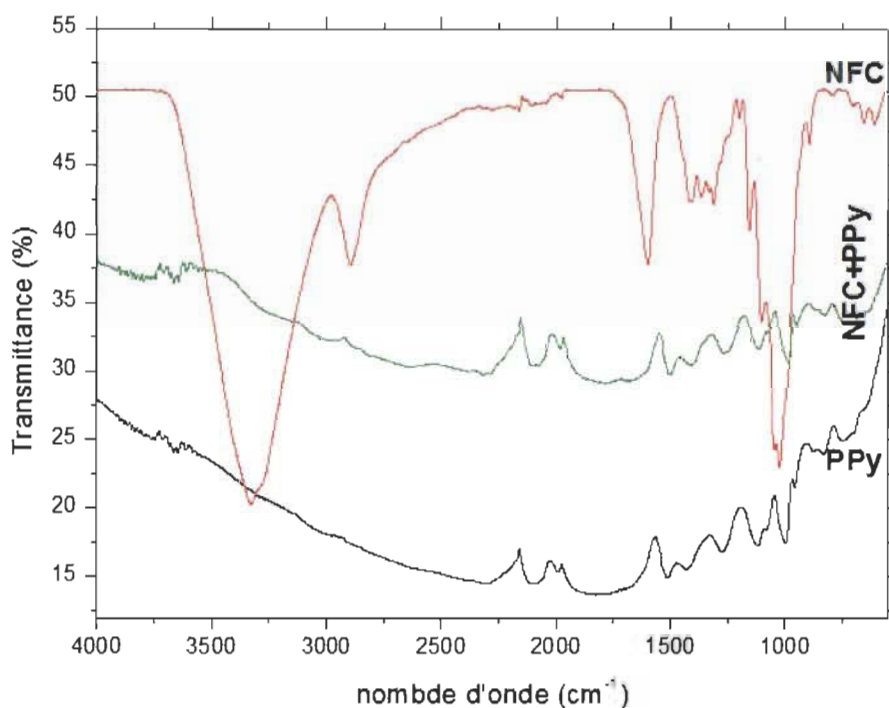


Figure 4.23 Spectre FTIR du composite conducteur et de ses composants (NFC et PPy)

Les bandes d'absorption correspondent aux :

- groupements carboxylates COO^- (1600 cm^{-1});
- liaisons éthers C-O-C (1050 et 1150 cm^{-1});
- groupements hydroxyles $-\text{OH}$ (3320 cm^{-1});
- carbones aliphatiques C-C et C-H (2880 cm^{-1});
- liaisons $\text{C=N}^+\text{H/C-N}^+\text{H}_2/\text{C-N}^+\text{H}$ (2292-2330 cm^{-1});
- liaisons C-N/C=C (1520 cm^{-1}) etc....

Cependant, il est difficile de distinguer les bandes caractéristiques des nanofibres dans le composite conducteur à cause de la forte absorption du matériau noir (polypyrrole) composant le film composite. En faisant la comparaison entre le spectre FTIR des nanofibres avant et après insertion dans le composite; on constate une diminution significative de la bande caractéristique des groupements hydroxyles vers 3340 cm^{-1} dans le composite. Nous attribuons cette diminution aux interactions physicochimiques des groupements OH des nanofibres avec la matrice de polypyrrole pour former le composite conducteur. De plus, on constate aussi que les bandes d'absorption vers 1160 et 1030 cm^{-1} sont toujours présentes dans le composite mais avec un faible déplacement chimique suite aux interactions entre les chaînes cellulosiques et les cycles de polypyrrole. Ces bandes correspondent aux bandes d'élongation antisymétriques C-O et celles du cycle pyranose C-O-C respectivement [82].

4.4.2 Caractérisation des propriétés du composite

4.4.2.1 Stabilité thermique

La stabilité thermique de notre composite a été étudiée par analyse thermogravimétrique. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 4.24. Comme nous pouvons le constater, la cellulose est très sensible à une élévation de la température contrairement au polypyrrole. À partir de 200°C, elle commence à se décomposer très rapidement et à perdre par la même occasion toutes ses propriétés mécaniques.

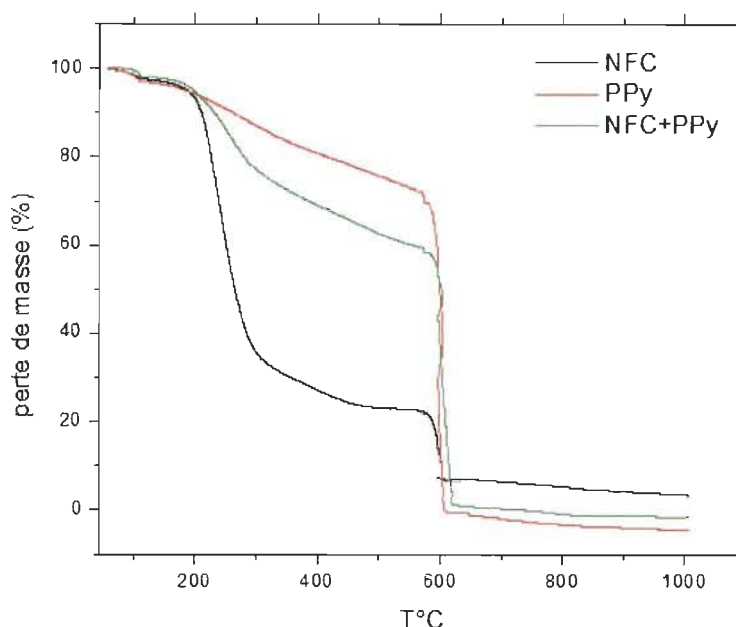


Figure 4.24 Stabilité thermique du renfort (NFC), de la matrice (PPy) et du composite

Le polypyrrole présente une stabilité thermique nettement plus importante, bien qu'il est possible de constater une légère dégradation du polymère jusqu'à 315°C due à la présence de l'eau (adsorbée sur le PPy), et au processus de dégradation des contre ions (anions chlorures Cl⁻). C'est à cette température qu'il perd entièrement sa stabilité et se dégrade complètement.

Pour le composite, il est possible de remarquer que la stabilité de la matrice améliore très nettement la réponse thermique du renfort par le simple revêtement d'une couche de polypyrrole. Cependant, la différence de perte de masse avec la courbe du PPy, correspond à la dégradation partielle des fibres de cellulose, malgré la présence du revêtement. Au delà de 260°C, la dégradation du PPy, entraîne celle du composite.

Des résultats similaires ont été relevés dans la littérature [46, 53]. Nous pouvons noter toutefois qu'en plus d'apporter le caractère conducteur au composite, le polypyrrole améliore sa stabilité thermique.

4.4.2.2 Essais mécaniques

Dans cette section, nous présentons les principaux résultats obtenus concernant les mesures des propriétés mécaniques des composites conducteurs en fonction du pourcentage de renfort inséré.

Afin de déterminer l'effet de ce renforcement dans la matrice de polypyrrole par les nanofibres de cellulose, des essais de traction uniaxiale ont été réalisés sur les films composites obtenus. La Figure 4.25 montre la variation de la contrainte en fonction de la déformation.

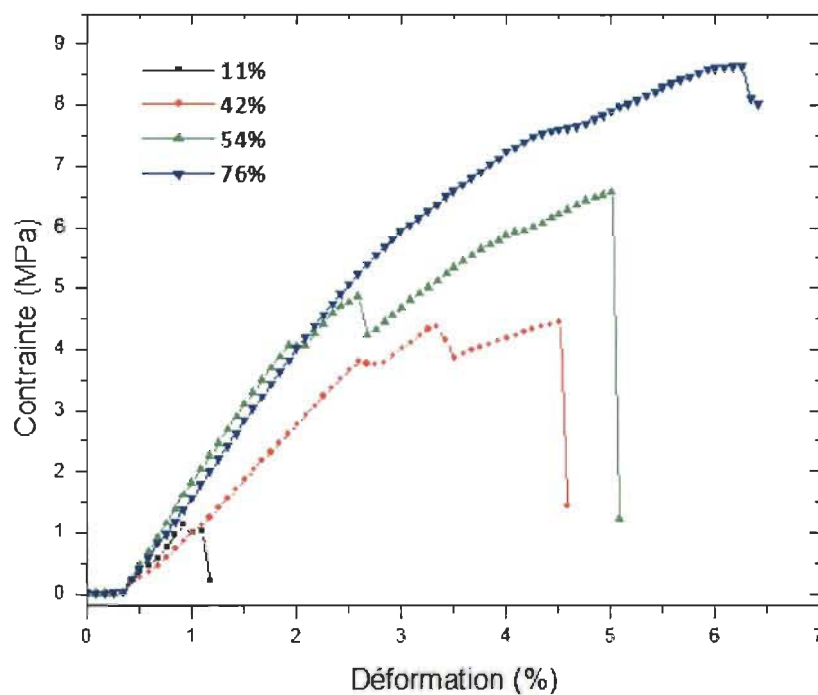


Figure 4.25 Effet du % de NFC sur les propriétés mécaniques du composite NFC+PPy

Comme le montre les courbes de traction, l'augmentation de la quantité de NFC dans le composite contribue à l'amélioration des propriétés mécaniques du composite tout en augmentant les valeurs de la contrainte et de l'allongement à la rupture. Ces résultats nous indiquent que le taux de renforcement du composite par les NFC favorise une

certaine élasticité de ce dernier. En faisant une comparaison entre les propriétés mécaniques uniquement des NFC et du composite, nous remarquons que l'allongement et la contrainte à la rupture du film de NFC est plus élevée par rapport à celle du composite. Ce résultat nous confirme bien que l'apport de NFC dans le composite améliore ses propriétés mécaniques ainsi que sa flexibilité (inclinaison jusqu'à un angle supérieur à 100°) comme le montre la Figure 4.26.



Figure 4.26 Film composite conducteur avec 42% de NFC

4.4.2.3 Porosimétrie

Pour déterminer la surface spécifique de nos échantillons ainsi que caractériser la taille des pores et leurs distributions dans la structure, nous avons utilisé les méthodes BET et DFT (density functional theory).

L'analyse des isothermes BET des différents échantillons nous a permis de déterminer les surfaces spécifiques (Tableau 4.6).

Tableau 4.6 Surface spécifique de nos échantillons

matériau	NFC	PPy	Composite (NFC+PPy)
S_{BET} (m ² /g)	176,1	5,1	38,41

Pour les NFC lyophilisées, la surface spécifique mesurée est de 176 m²/g, ce qui est beaucoup plus élevée que celle observée avec les particules de polypyrrole qui est de l'ordre de 5,1 m²/g, soit 34 fois moins. Il faut mentionner que la lyophilisation entraîne une forte diminution de la surface spécifique des nanofibres de cellulose par agglomération. Par contre, la contribution des nanofibres de cellulose dans le composite améliore la surface spécifique vis-à-vis du PPy jusqu'à 38,4 m²/g, ce qui est toutefois inférieur à ceux obtenus à partir de cellulose bactérienne [52]. L'objectif recherché est d'augmenter au maximum la surface spécifique du composite afin d'optimiser la capacité de stockage. Nos résultats, nous confirment que l'insertion de NFC comme renfort dans le composite contribue à l'augmentation de la capacité de stockage d'électricité dans le cas des batteries, mais aussi, à améliorer le pouvoir d'échange d'ions dans le cas des membranes échangeuses d'ions.

Pour étudier la distribution des pores ainsi que leurs tailles, nous avons utilisée la méthode DFT [83]. Cette méthode permet de calculer un ensemble d'isothermes d'adsorption de référence pour un ensemble de pores de tailles différentes. Lors de la comparaison avec une isotherme expérimentale, on considère que les pores se remplissent de façon indépendante les uns des autres. L'isotherme expérimentale correspond donc à une somme pondérée des isothermes individuelles de chaque type de pore présent dans la distribution poreuse [84]. Ces résultats (Figure 4.27) nous confirment bien l'évolution de la surface spécifique avec l'incorporation des NFC dans le composite. Ainsi plus la taille des pores est importante, plus la surface spécifique est importante, excepté pour le polypyrrole où elle est constante. Comme nous pouvons le

constater sur la Figure 4.28, la majorité des pores des NFC sont mésoporeux de faibles tailles ($<100\text{\AA}$) avec également un pic vers $250\text{-}280\text{\AA}$.

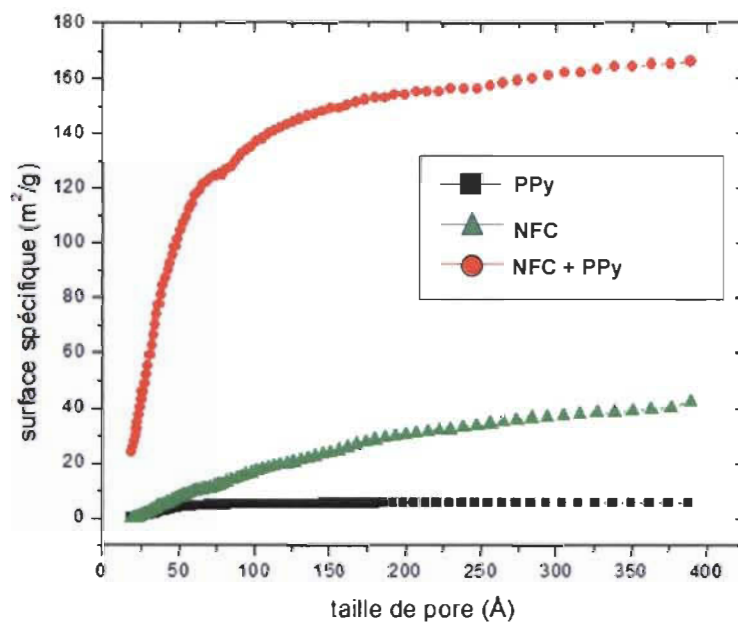


Figure 4.27 Isotherme de la surface spécifique en fonction de la taille des pores de nos échantillons

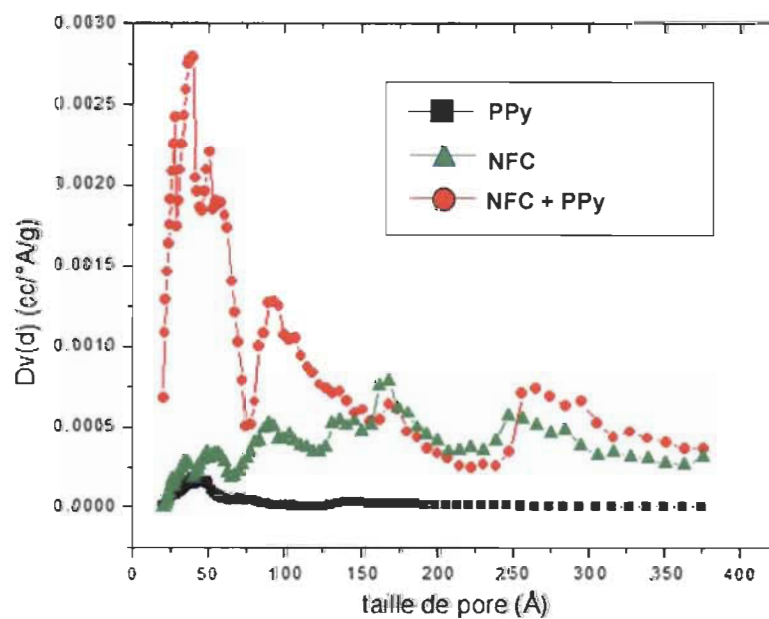


Figure 4.28 Isotherme de la distribution des pores en fonction de leur taille

En ce qui concerne le polypyrrole, les pores sont en très grande partie inférieur à 50 Å, alors que pour le composite, nous observons une augmentation de la taille des pores avec un maximum pour 160 Å. La faible présence de pores de faible taille peut s'expliquer par le fait qu'ils aient été comblés par les nano/microparticules de PPy car le composite NFC/PPy se forme par polymérisation des monomères de pyrrole directement en surface des nanofibres de cellulose, par la suite, ce germe de polymère (PPy) commence à croître tout le long de la nanofibre (NFC) jusqu'à la formation des nano/microparticules de PPy faisant en sorte qu'il recouvre la NFC. Le processus n'est pas une insertion des microparticules de PPy dans une espace nanoporeux.

4.4.3 Analyse des paramètres sur le composite

4.4.3.1 Étude cinétique sur la synthèse du composite avec des NFC

Afin de vérifier si les résultats étaient similaires à la polymérisation du polypyrrole, nous avons réalisé une étude cinétique de la synthèse du composite à 4°C. Nous pouvons constater une similitude avec la figure 4.6, pour ce qui concerne la résistance du produit en fonction du temps. Comme précédemment, la cinétique de réaction (Figure 4-29) est élevée lors des premières minutes car la polymérisation est faible. Le fait de travailler à très faible température diminue la vitesse de réaction, ainsi lors des premiers échantillons, la coloration de la solution n'est pas encore totalement noire, ce qui explique cette forte résistance. Mais elle diminue très rapidement avec l'apparition du revêtement de polypyrrole sur les NFC. Après 30 min de réaction, la résistance du composite est devenue constante et minimum. Nous avons caractérisé les échantillons des composites issus de la cinétique par la spectroscopie FTIR dans le but d'identifier tout changement possible au niveau des liaisons chimiques présentes dans la structure du composite conducteur. L'analyse des spectres FTIR (Figure 4-30), nous montre que la structure du composite est sensiblement la même quelque soit le temps de réaction. Cependant, nous pouvons constater une diminution significative de la bande d'absorption située à 3250 cm^{-1} qui correspond aux groupements hydroxyles -OH. Cette

diminution en fonction du temps vient du fait que la quantité de OH libre sert à la formation des interactions physicochimiques avec la matrice de polypyrrole dans le composite, et par conséquent, elle devient de moins en moins importante tout au long de la réaction.

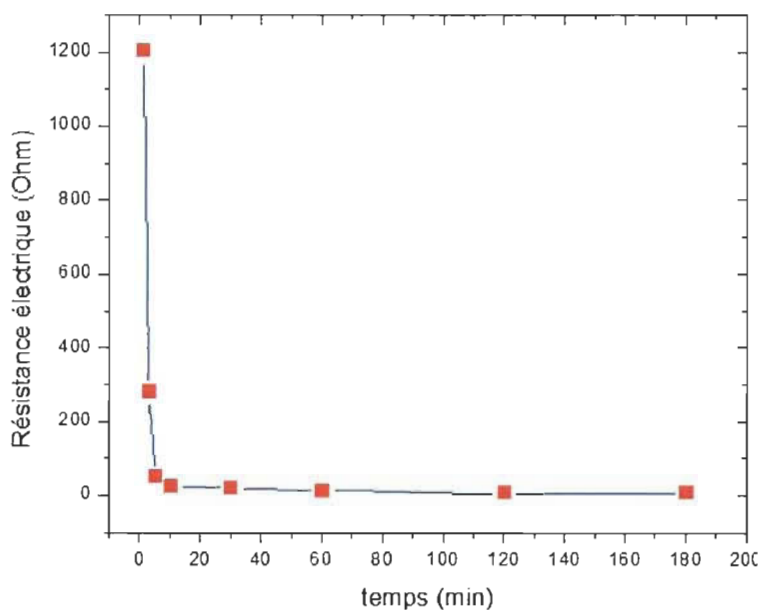


Figure 4.29 Étude cinétique sur la synthèse du composite à partir des NFC

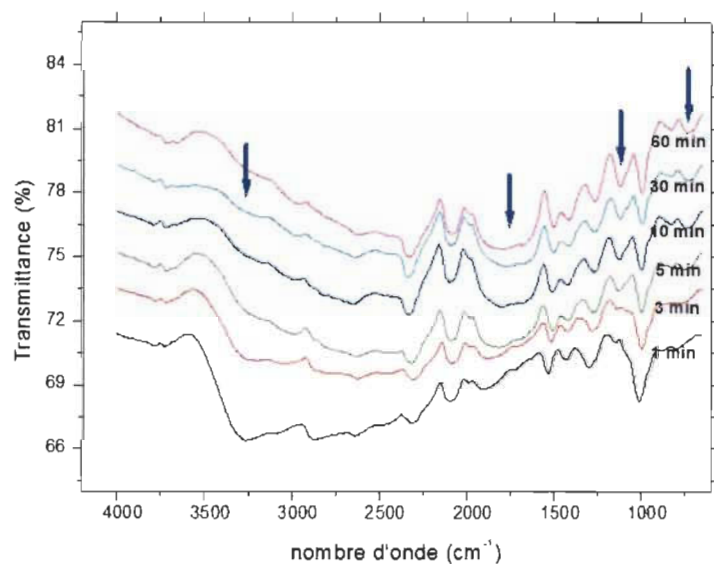


Figure 4.30 Cinétique de formation du composite à base de NFC

Au niveau des bandes d'absorption à 750 cm^{-1} et à 1150 cm^{-1} qui sont des bandes caractéristiques de déformation des liaisons C-H du noyau de pyrrole et des liaisons C-C/C-H, nous observons une augmentation significative de l'intensité de ces bandes. Cette augmentation s'explique simplement par l'évolution de la réaction de polymérisation en fonction du temps pour bien former les noyaux des chaînes de PPy qui à leur tour, vont se déposer sur les nanofibres de cellulose. En ce qui concerne la bande large située vers $1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, l'évolution de celle-ci est facilement percevable. Dans la première minute de réaction, on remarque clairement la dimension de la bande à 1710 cm^{-1} . Elle est caractéristique des groupements carboxyles COOH de la cellulose puisque le milieu est plutôt acide ($\text{pH} < \text{pK}_{\text{a cellulose}}$). Ensuite, au cours de la réaction la bande diminue constamment jusqu'à sa disparition. Nous attribuons cette disparition à la grande quantité adsorbée en surface du composite (pic vers 1680 cm^{-1} dû à la déformation des liaisons H-O-H de l'eau adsorbée), et d'autre part, à l'effet dominant de l'absorption de polypyrrole dans cette zone.

Grâce à cette étude cinétique, nous pouvons conclure que les bandes d'absorption des nanofibres de cellulose sont présentes dans le spectre FTIR, mais sont dominées plutôt par l'effet de la poudre noire de polypyrrole qui rend difficile la distinction de bandes attribuables au matériel cellulosique.

4.4.3.2 Proportion de NFC dans le composite

Nous avons déterminé la proportion de NFC dans notre composite afin de constater si nous pouvions influencer les propriétés mécaniques en augmentant la quantité de renfort au sein de la matrice. Cependant, les fibres de cellulose ayant un caractère isolant, il était important de prendre ce critère en considération afin de ne pas diminuer le caractère conducteur au profit des propriétés mécaniques. La synthèse de ces composites a été effectuée à 4°C durant 2 heures. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4.7.

Tel que nous l'avions supposé, il y a une amélioration de la résistance électrique du composite suite à l'augmentation de la quantité de renfort (NFC). Ceci résulte naturellement de l'augmentation du caractère isolant du composite dû aux chaînes de cellulose. Le Tableau 4.7 montre les pourcentages de NFC et PPy constituant le composite, nous pouvons remarquer l'augmentation de la résistance en fonction de la proportion de NFC.

Tableau 4.7 Proportion des différents constituant au sein du composite

M_{NFC} (g) / 50mL	% NFC dans le composite	% PPy dans le composite	R_{composite} (Ω)
0,04	11,70	88,30	3,6
0,15	41,94	58,05	4,6
0,25	54,83	45,16	7,5
0,50	76,76	23,23	13,0

Dans ce tableau, il faut tenir compte de la faible perte (~négligeable) des nanofibres de cellulose (fibres nanométriques) lors du lavage après la réaction de polymérisation. Comme nous avons constaté une diminution notable du pourcentage de PPy dans le composite, nous avons évalué la stabilité thermique de nos échantillons (Figure 4.31), puisque que comme précédemment, celle-ci dépendait en grande partie du revêtement des fibres cellulosiques par le PPy.

En analysant les résultats décrits dans la section 4.4.2.1 à la Figure 4.24, nous pouvons remarquer une diminution de la masse de 10 % par rapport au composite de base au moment de la dégradation totale de celui-ci, pour les composites de 55 et 77 % en NFC. Cela est dû à la dégradation de la cellulose qui est en proportion plus importante. D'ailleurs il est possible de constater que plus l'incorporation de NFC dans le composite est importante, plus la perte est significative.

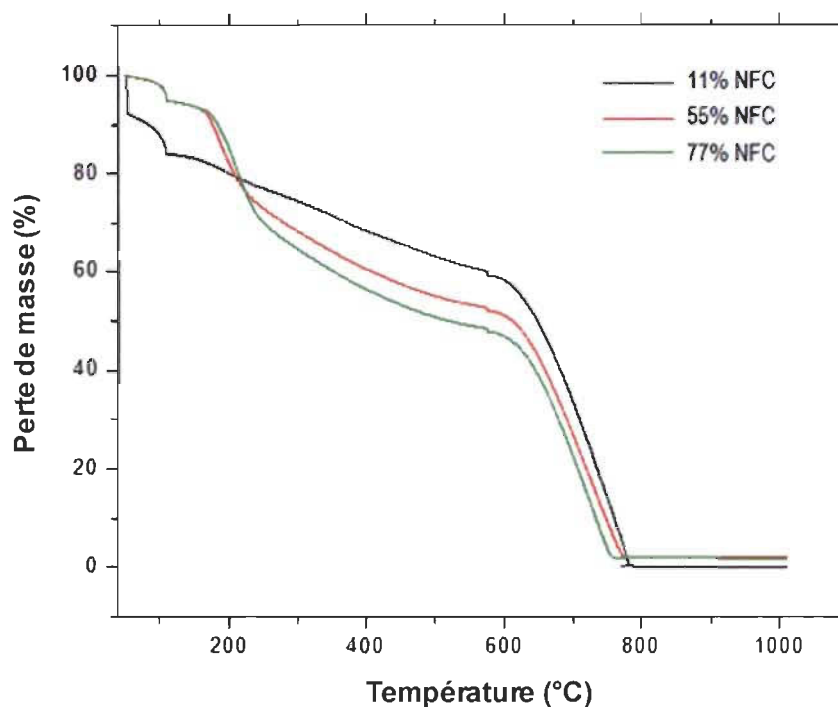


Figure 4.31 Stabilité thermique du composite en fonction de la proportion de NFC

En conclusion, l'augmentation de la quantité de NFC dans le composite conducteur réduit donc sa stabilité thermique car les nanofibres de cellulose sont moins résistantes à l'augmentation de la température.

4.4.3.3 Effet du pH sur les NFC

Le pH très acide (~ 2) de la solution de fer peut-il dégrader la cellulose? C'est la question que nous nous sommes posés lorsque nous avons mesuré le pH. Afin de s'assurer que cela n'affectait pas de façon significative le renfort, nous avons comparé la cellulose avec la cellulose en présence de la solution oxydante.

Les résultats présentés à la Figure 4.32 (spectres FTIR), nous montrent que du point de vue chimique, la structure de nos nanofibres n'est pas modifiée par le pH de la solution de fer, puisque nous retrouvons les mêmes bandes sur les spectres d'absorption.

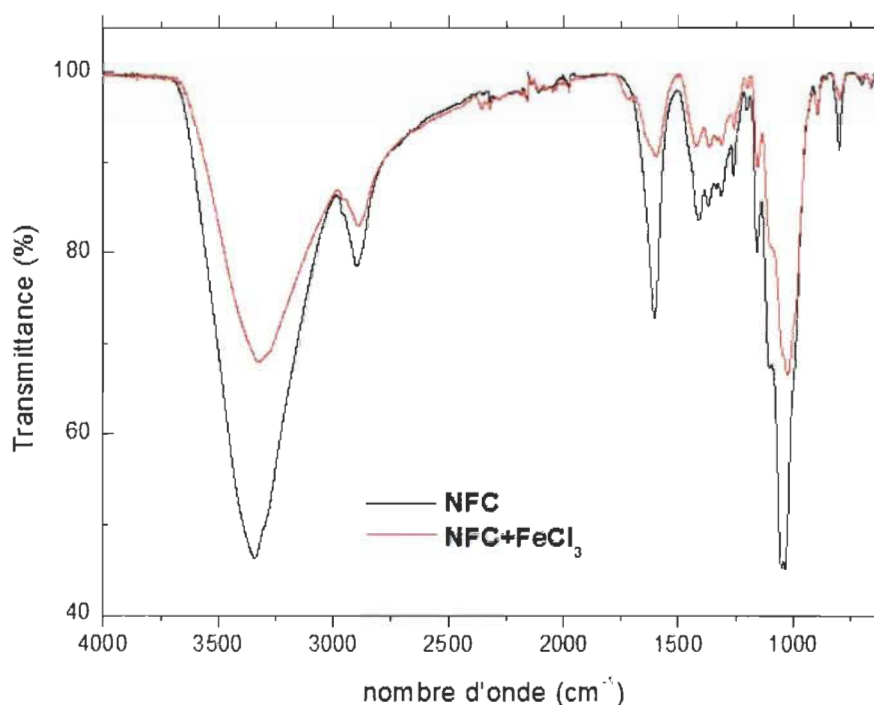


Figure 4.32 Spectre FTIR des NFC seules et en présence de fer

Les bandes correspondent :

- * aux groupements carboxyles COOH (1600 cm^{-1});
- * carbones aliphatiques C-C et C-H (2880 cm^{-1});
- * groupements hydroxyles OH (3320 cm^{-1});
- * liaisons éthers C-O-C (1050 et 1150 cm^{-1}).

L'insertion de ces ions ferreux a pour objectif de produire une initiation homogène de la polymérisation de pyrrole sur toute la structure cellulosique et par conséquent à un composite conducteur homogène.

4.4.3.4 Effet du pH sur le composite

Après avoir vérifié l'effet du pH sur les NFC, nous l'avons également évalué sur la synthèse du composite et ce avec un volume d'acide chlorhydrique (HCl 0,1 M) très faible (160 μL). Nous avons donc évalué l'effet du pH sans l'ajout de la solution de HCl, avant le pyrrole (condition normale), après l'ajout de pyrrole ainsi que l'ajout de soude pour obtenir un pH de 10 avant l'ajout du pyrrole (Figure 4.33).

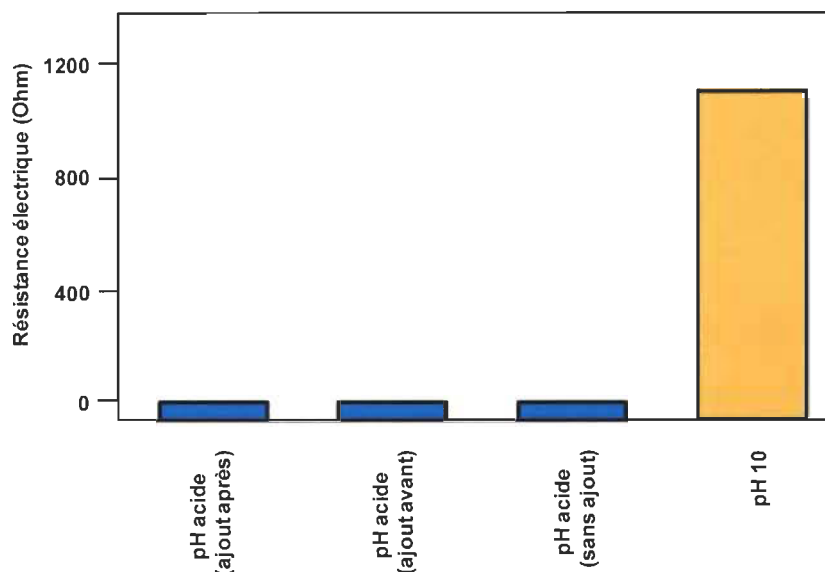


Figure 4.33 Effet du pH sur la résistance du composite

Comme le montre les résultats sur le graphique, l'ajout ou non de la solution d'acide chlorhydrique n'a aucune influence sur la résistance du composite (très faible $\sim 3 \Omega$). Ainsi pour la suite des essais, nous avons arrêté d'ajouter cette solution.

En ce qui concerne, la solution à pH 10, nous pouvons constater l'effet négatif qu'elle a sur la résistance du composite ($>1000 \Omega$). Cela provient du fait que la polymérisation de pyrrole se fait à des pH acides. De plus, ce pH basique a un effet sur la coloration de la solution, elle est d'une couleur verte au lieu de noire. Mais lors de la filtration pour l'obtention du film composite, les fibres sont passées du vert au noir, au contact de l'air. Les films obtenus lors de ces essais ont en plus révélés de mauvaises propriétés mécaniques (très rigides et très cassants).

4.4.4 Utilisation d'additifs

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques de notre composite, nous avons incorporé différents agents tel que le polyvinyl alcool, le glycérol ou encore le borax pour profiter de leurs caractéristiques (formation, flexibilité, plastifiant, réticulant).

4.4.4.1 Polyvinyl alcool (PVA)

L'ajout de polyvinyl alcool (PVA) dans le composite a pour but d'améliorer la tenue mécanique du film et de lui offrir une certaine flexibilité. La résistance du composite augmente avec la quantité de PVA dans le film composite car le polyvinyl alcool possède un caractère isolant (Figure 4-34).

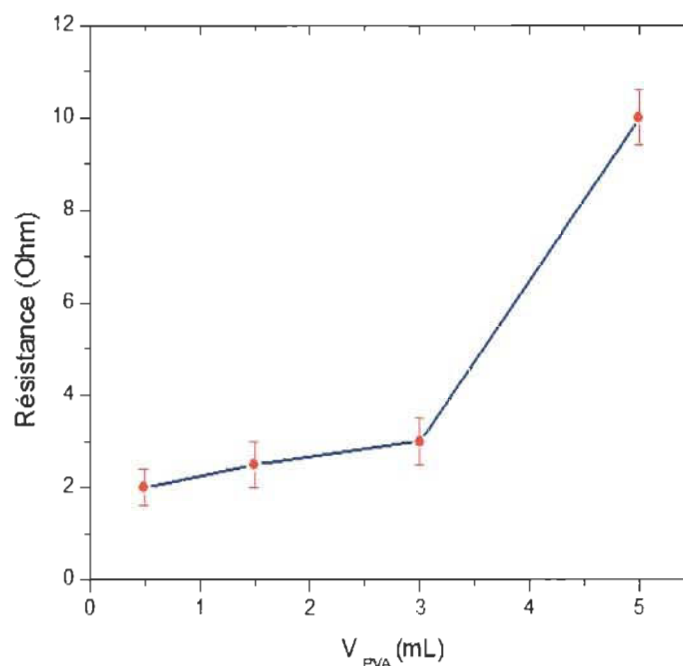


Figure 4.34 Influence du PVA sur la résistance du composite

Cependant jusqu'à 3 mL, la résistance reste faible, ce qui est intéressant pour la fabrication de notre composite. Étant donné que le PVA est un polymère riche en groupements hydroxyles (polaire), il possède une affinité chimique avec les nanofibres. Nous l'avons donc ajouté au mélange réactionnel avant de démarrer la réaction de polymérisation de pyrrole. Cet ordre d'ajout avait pour but l'obtention d'un bon réseau entre les NFC et les chaînes de PVA tout en conservant une certaine flexibilité du film composite. De ce fait, le composite pourra présenter une meilleure stabilité thermique.

Les résultats obtenus (Figure 4.35), montrent que le composite synthétisé avec du PVA ne présente pas de stabilité thermique supérieure au composite sans PVA. La dégradation de ces deux composites est équivalente à la différence de perte de masse jusqu'à 600°C,

qui est moins importante pour le composite avec PVA dû à la présence de la structure carbonée de celui-ci.

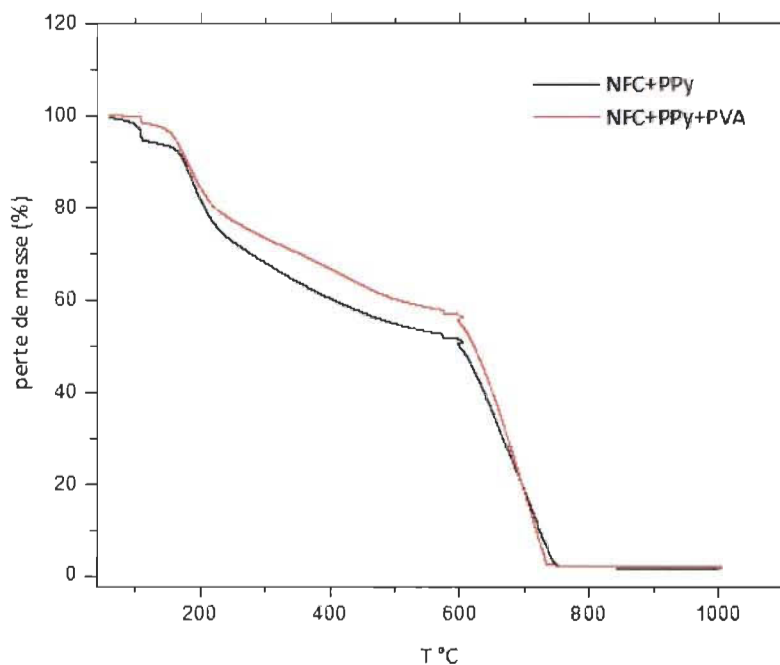


Figure 4.35 Stabilité thermique du composite avec ou sans PVA

Dans le but de comprendre la contribution du PVA sur la structure chimique du composite, nous avons analysé par XPS le composite avec et sans PVA. Le pourcentage atomique des éléments chimiques présents dans les deux composés sont présentés dans la Figure 4.36.

L'histogramme nous permet de constater une du taux de l'oxygène dans le composite après ajout du PVA. Ceci est dû à l'apport d'atomes d'oxygène par l'insertion de PVA dans le composite. De plus, le pourcentage de l'azote et du chlore diminue, ce qui est logique.

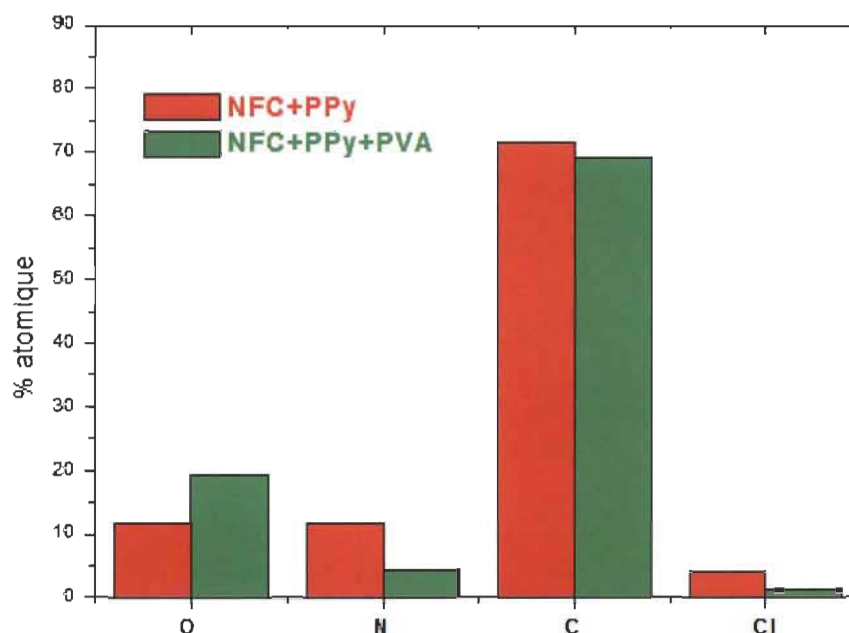


Figure 4.36 Pourcentage des atomes dans nos échantillons

En ce qui concerne la tenue du film, nous avons constaté que l'ajout de 1,5 mL de PVA dans le composite permet une inclinaison de celui-ci à un peu plus de 150° sans se casser. Par contre pour 3 mL, le film est beaucoup cassant. L'incorporation de 0,5 mL, améliore en revanche la flexibilité puisqu'il est possible d'incliner le film à 180° sans qu'il se rompe et présente une bonne résistance mécanique. Nous pouvons ainsi conclure que l'ajout d'une faible quantité de PVA dans le composite améliore ses propriétés, alors que des volumes plus importants ($>1,5$ mL) ont un effet plutôt négatif sur celui-ci.

En analysant les spectres FTIR (Figure 4.37) de l'ajout de PVA dans notre composite, nous pouvons constater que la structure du composite n'évolue pas avec 0,5 et 1,5 mL de PVA. C'est uniquement à partir de 3 mL que nous commençons à observer quelques modifications du spectre vers 2900 et 1700 cm^{-1} .

Afin de connaître les propriétés mécaniques du composite en présence de PVA, nous avons effectué des essais de traction sur des films de composites conducteurs contenant différentes quantités de PVA.

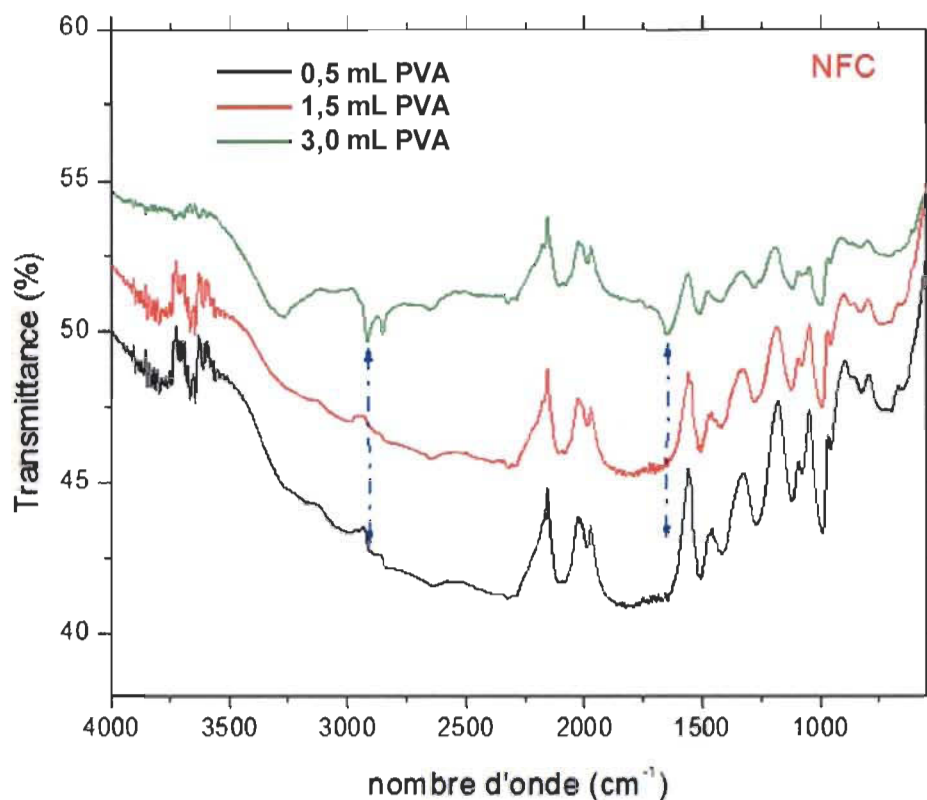


Figure 4.37 Spectre FTIR des composites en présence de PVA

Comme le montrent les courbes de traction (Figure 4-38), nous pouvons constater que l'ajout de PVA dans le composite conducteur permet d'améliorer les propriétés mécaniques du composite (contrainte et allongement à la rupture).

Cette amélioration est sans doute due à un phénomène d'interaction des chaînes de PVA dans le réseau fibrillaire de NFC juste avant de démarrer la réaction de polymérisation de pyrrole en présence de FeCl_3 .

L'ajout de PVA au composite conducteur apporte une bonne flexibilité mécanique comme le montre la Figure 4.39.

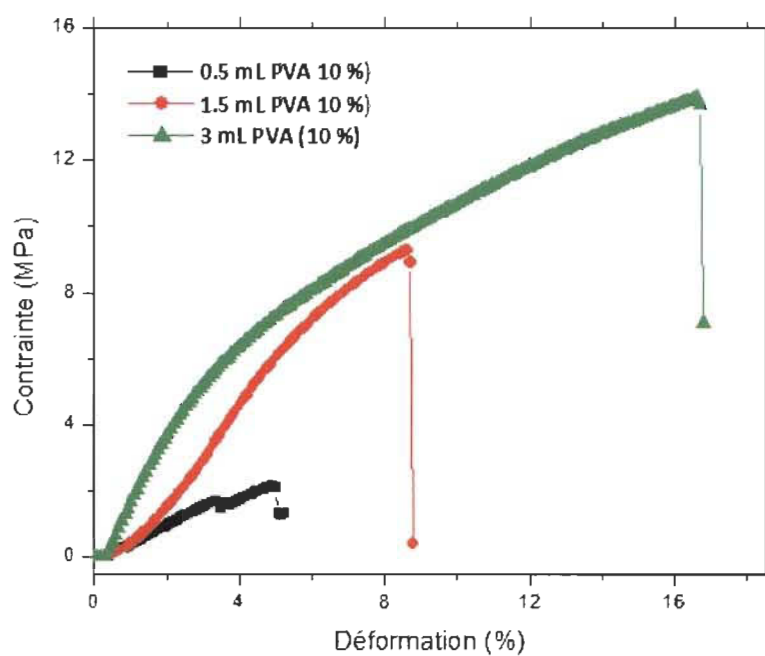


Figure 4.38 Effet de l'ajout de PVA sur les propriétés mécaniques du composite



Figure 4.39 Inclinaison d'un film composite conducteur en présence de PVA

4.4.4.2 Glycérol

Le glycérol a été ajouté au composite afin de lui donner un caractère plastifiant, pour éviter qu'il ne sèche trop et ainsi qu'il garde son caractère flexible. Les propriétés électriques du composite n'ont pas été affectées suite à l'ajout de glycérol, mais celui-ci influe sur la surface spécifique et la porosité du composite comme nous pouvons le constater sur la Figure 4.40.

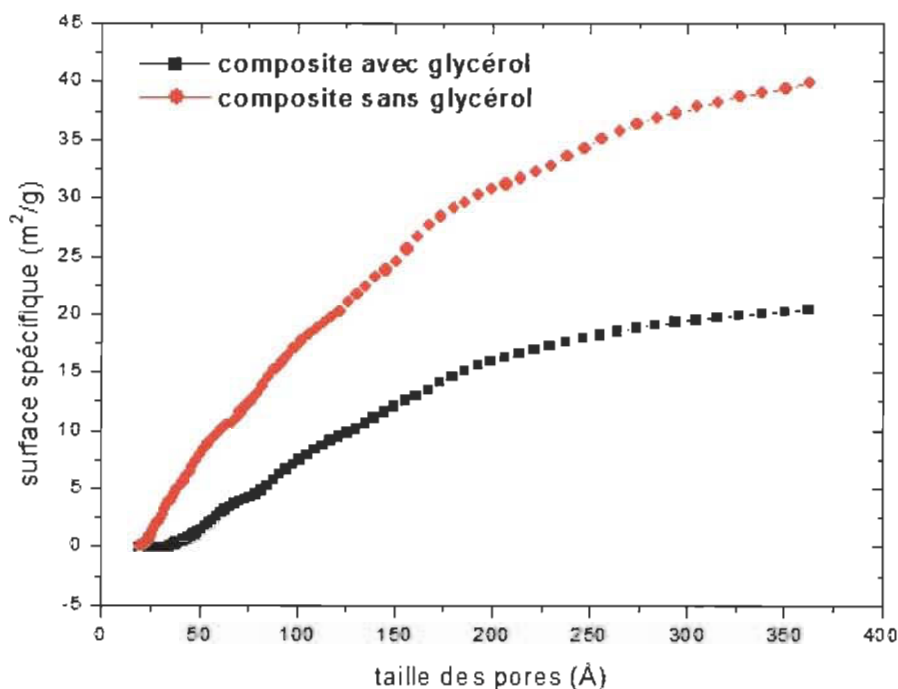


Figure 4.40 Isotherme de la surface spécifique en fonction de la taille des pores de nos échantillons

L'isotherme montre bien l'effet de l'ajout du plastifiant sur la porosité du composite, nous observons une diminution de la surface spécifique du composite. Cette variation peut s'expliquer par la création d'interactions physicochimiques (couplages covalents; liaisons hydrogènes, et autres liaisons électrostatiques) entre le renfort, la matrice et le glycérol. Cependant, contrairement à ce que nous attendions, les films obtenus sont cassants (inclinaison de 30°) et ils rétrécissent de moitié lors du séchage.

4.4.4.3 Comparaison des niveaux de performance

Après avoir déterminé l'influence du PVA et du glycérol individuellement sur le composite, nous avons déterminé leur effet si on les couplait ensemble. Pour assurer une meilleure réticulation «cross linking» entre les différents agents du composite, nous avons évalué l'ajout du borax comme agent de réticulation.

L'ajout des deux agents de couplage au sein du composite augmente sa résistance comme nous pouvons le constater à la Figure 4.41. Cependant la présence simultanée des trois agents de couplage (glycérol, borax, PVA) entraîne une résistance électrique légèrement plus faible que les autres. Nous avons également remarqué que le composite possède une meilleure tenue mécanique contrairement aux films obtenus avec le borax ou le glycérol qui sont très fragiles et se cassent facilement. Des travaux supplémentaires devront être réalisés à ce niveau pour évaluer les effets de la température, de l'ordre d'ajout des additifs, du temps de réaction, du taux de borax, du taux de glycérol ainsi que celui du PVA dans le composite.

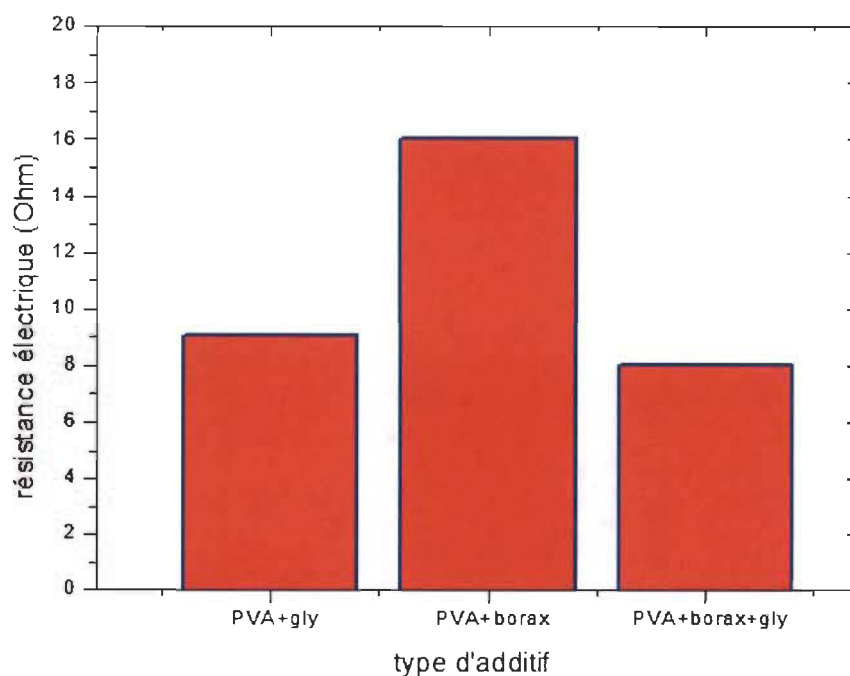


Figure 4.41 Effet des agents de couplage sur la résistance du composite

4.5 Étude comparative sur les composites à base de NFC et de FO

L'obtention des nanofibres de cellulose est un processus long puisque pour obtenir des fibres sans présence d'eau nous devons utiliser la lyophilisation. Pour réduire notre temps d'expérimentation nous avons décidé d'évaluer la présence de fibres oxydées (FO) dans notre composite conducteur. La préparation des fibres oxydées n'est pas très différente de celle des nanofibres (NFC) puisque les nanofibres sont issues des fibres oxydées. En effet, la fibre oxydée subit une désintégration mécanique (mixeur) durant 20 minutes avant d'être utilisée, alors que pour l'obtention des NFC, la désintégration est de 24 minutes, suivi d'une centrifugation pour éliminer les microfibrilles par décantation, avant la lyophilisation.

4.5.1 Composite à base de fibres oxydées

4.5.1.1 Étude cinétique sur le composite à base de fibres oxydées

Comme il a été observé avec les nanofibres (section 4.4.3.1 ; Figure 4.29), la résistance diminue avec le temps jusqu'à atteindre un minimum d'environ $3\ \Omega$ (Figure 4.42).

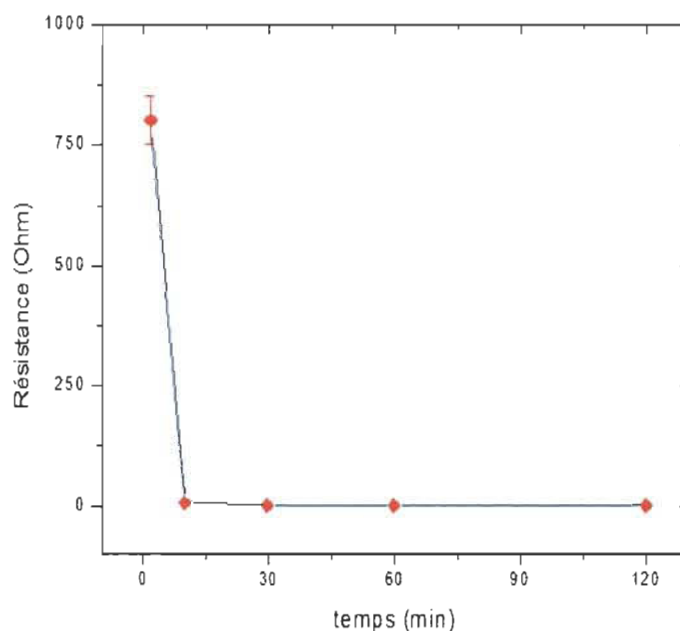


Figure 4.42 Étude cinétique sur la synthèse du composite à partir des FO

Lors des premières minutes, la polymérisation n'est pas assez importante afin d'obtenir un bon film conducteur, ce qui explique la résistance très élevée ($\sim 780 \Omega$). Par contre après seulement dix minutes, la résistance devient faible (15Ω). Nous obtenons donc une résistance équivalente entre les composites à base de FO et les composites à base de NFC.

4.5.1.2 Stabilité thermique

En se rapportant à la Figure 4.3 de la section 4.2.4, nous avons remarqué que les fibres oxydées avec une stabilité thermique supérieure aux nanofibres avec une dégradation vers 220°C pour les FO contre 160°C pour les NFC. Il est possible de remarquer sur la Figure 4.44 que les fibres oxydées possèdent une stabilité thermique supérieure aux NFC comme nous avons déjà pu le constater sur la Figure 4.3 avec une dégradation vers 220°C contre 160°C pour les NFC. À la Figure 4.43, nous pouvons remarquer une différence notable car le composite subit une perte de masse plus poussée que le composite à base de NFC.

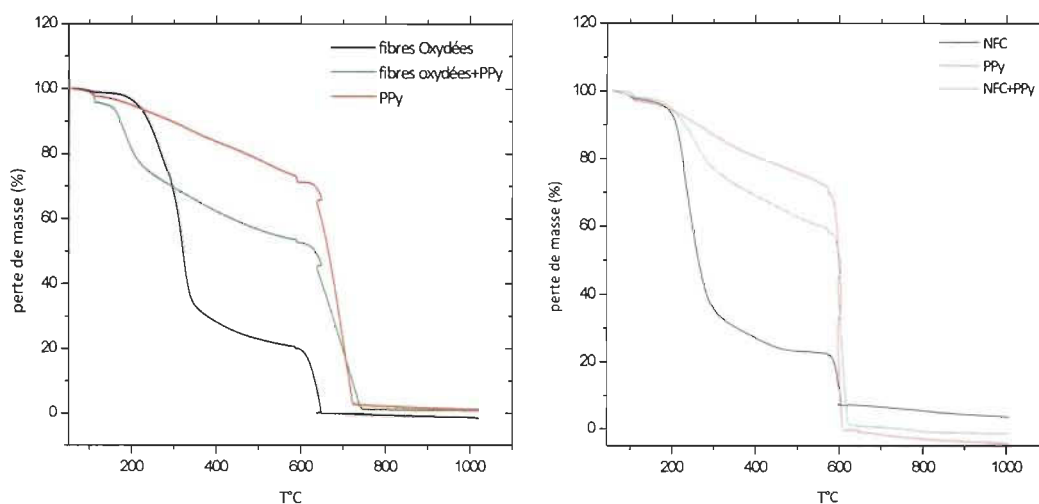


Figure 4.43 Courbe de la stabilité thermique des FO et des NFC

Compte tenu que les fibres oxydées sont plus volumineuses, le polypyrrole qui en principe assure une protection thermique, ne les recouvre pas entièrement, ce qui les rend plus vulnérables à l'augmentation de la température.

4.5.1.3 Essais mécaniques

Des essais de traction uniaxiale ont été réalisés sur des films composites à base de FO à différents pourcentages massiques (Figure 4.44).

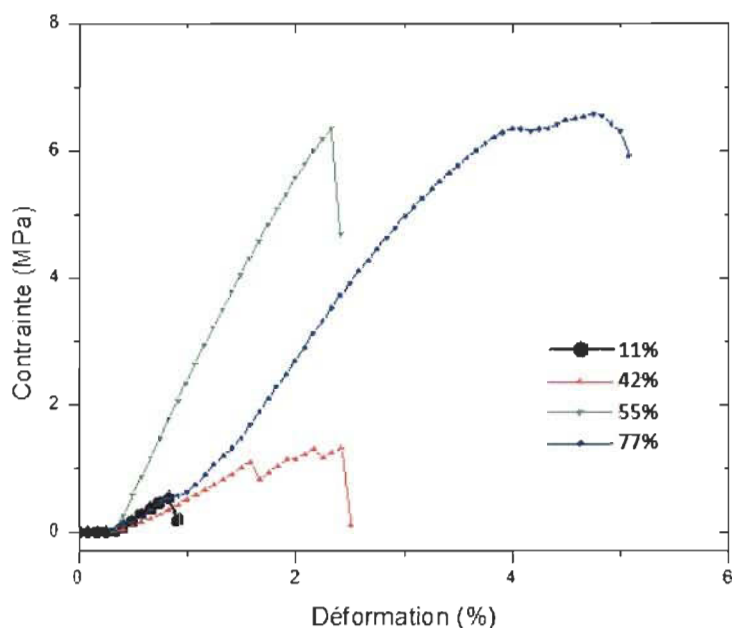


Figure 4.44 Effet du pourcentage de FO sur les propriétés mécaniques du composite

Les résultats nous montrent que le renforcement progressif du composite par les FO rend celui-ci plus résistant et augmente sa contrainte et son allongement à la rupture. En analysant les courbes de traction on constate qu'en augmentant le pourcentage de FO (de 42 à 55%), l'allongement à la rupture demeure presque constante, par contre c'est la contrainte à la rupture devient beaucoup plus importante grâce à l'effet du renforcement du composite par les fibres oxydées.

Le même effet a été observé dans le cas des composites à base de NFC (section 4.4.2.2, Figure 4.25). Le Tableau 4.8 présente la comparaison entre l'allongement à la rupture et contrainte à la rupture pour les deux types de fibres.

Tableau 4.8 Effet de l'ajout du matériel cellulosique (NFC ou FO) sur les propriétés mécaniques du composite conducteur

% du matériel cellulosique	Contrainte à la rupture (MPa) NFC	Contrainte à la rupture (MPa) FO	Allongement à la rupture (%) NFC	Allongement à la rupture (%) FO
11	$0,99 \pm 0,20$	$0,56 \pm 0,20$	$1,00 \pm 0,30$	$0,82 \pm 0,30$
42	$4,46 \pm 0,80$	$1,31 \pm 0,80$	$4,49 \pm 0,90$	$2,42 \pm 0,90$
54	$6,56 \pm 1,00$	$6,32 \pm 1,00$	$5,01 \pm 0,95$	$2,40 \pm 0,95$
76	$8,63 \pm 1,10$	$6,5 \pm 1,10$	$6,25 \pm 0,50$	$4,80 \pm 0,50$

Nous pouvons constater que les NFC contribuent davantage à l'amélioration des propriétés mécaniques du composite conducteur que les FO. Cette amélioration peut être attribuable au fait que les nanofibres de cellulose peuvent être dispersées d'une façon homogène dans le composite tout en formant des interactions chimiques fortes avec la matrice de polypyrrole, ce qui n'est pas le cas pour les fibres oxydées qui se composent de fibres de différentes tailles (courtes et longues) dû à la désintégration mécanique.

4.5.1.4 Effet du PVA

Le PVA possède un caractère isolant, l'ajout de celui-ci devrait augmenter la résistance du composite (Figure 4.45). Tel qu'observé dans le cas des nanofibres (section 4.4.4.1), l'ajout jusqu'à 1,5 mL de PVA permet de garder une faible résistance. En ajouter d'avantage diminue le caractère conducteur de notre composite et va donc à l'encontre du projet, ce qui n'est pas le but recherché.

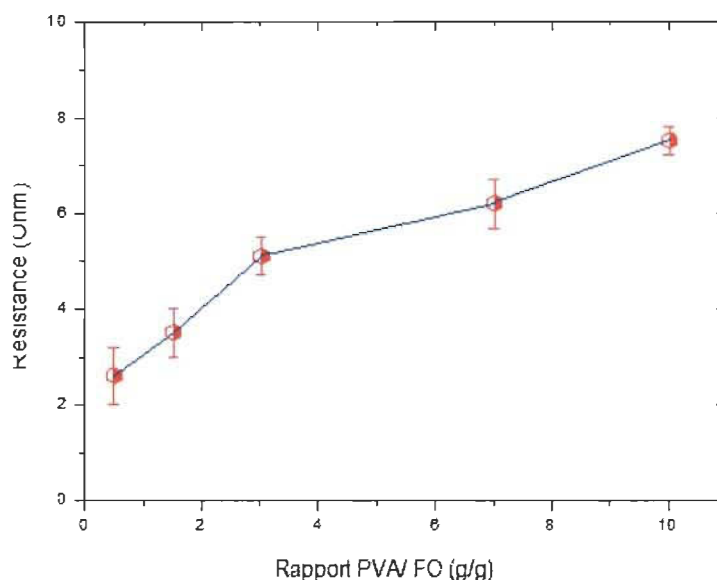


Figure 4.45 Effet du PVA sur la résistance du composite à base de FO

4.5.1.5 Microscopie électronique à balayage

L'utilisation du microscope électronique à balayage, nous a permis d'observer l'état de nos fibres oxydées dans le composite. Nous pouvons constater la formation d'agrégats du au revêtement des fibres de cellulose par les microparticules de polypyrrole (Figure 4.46).

Les fibres présentent une certaine torsion qui peut être dû à la présence de oxydant chimique (FeCl_3) et sa contribution acide dans la solution. Cependant le composite présente le même aspect extérieur que celui à base de NFC (Figure 4.20) en légèrement plus grossier.

4.5.2 Composite NFC – composite FO

4.5.2.1 Le renfort dans le composite

Tel qu'observé dans les Figures 4.31 et 4.42 nous pouvons remarquer qu'il n'y a pas réellement de différence sur la réponse électrique du composite que ce soit des NFC ou des FO comme renfort.

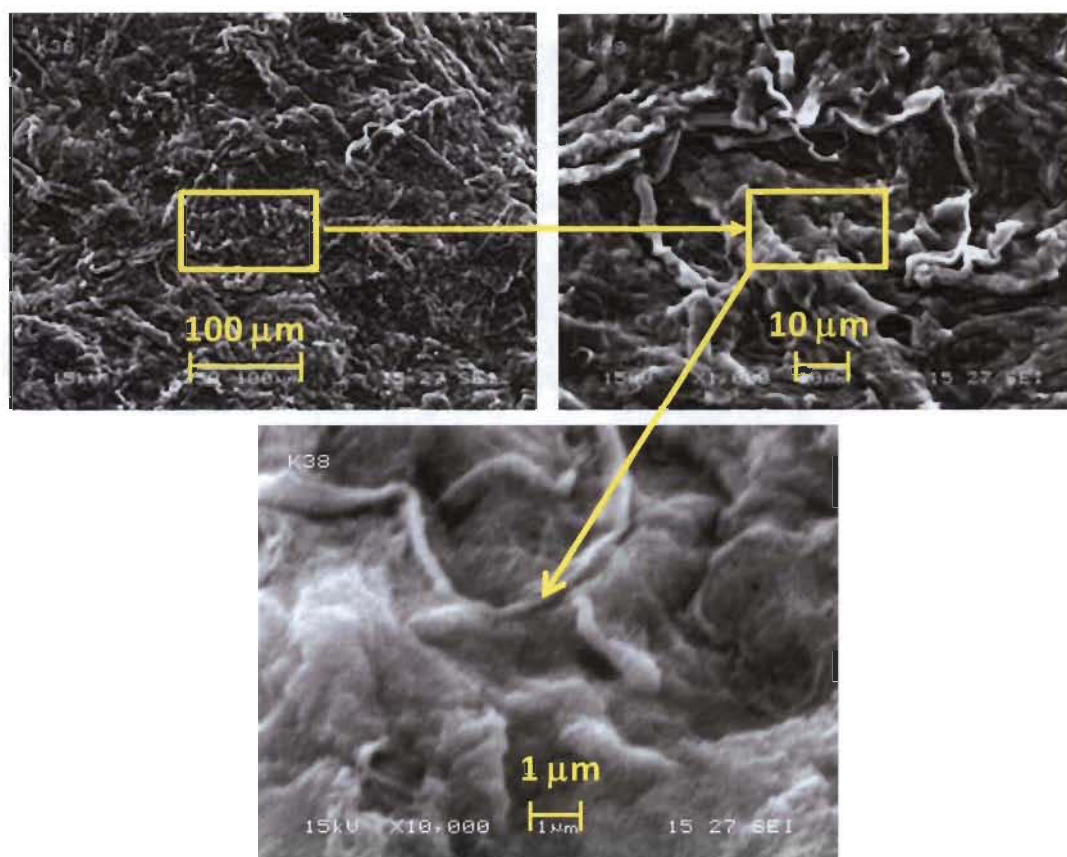


Figure 4.46 Image MEB du composite à base de FO

Nous pouvons remarquer à la figure 4.47 que plus la quantité de renfort est importante, plus la résistance électrique augmente, ce qui est logique au vu du caractère isolant de notre renfort.

4.5.2.2 Stabilité thermique

Les courbes thermogrammes illustrées dans la Figure 4.48, indiquent une différence significative entre le composite à base de NFC et de FO. Cette meilleure stabilité thermique du composite à base de NFC peut être expliquée par un meilleur revêtement des fibres cellulosiques par le PPy du fait que celles-ci sont plus fines. En se référant au Tableau 4.8, les résultats nous montrent que le composite en présence de NFC a des propriétés mécaniques plus importantes que celles avec les FO. Par conséquent, cette bonne tenue mécanique peut aussi s'expliquer par une meilleure stabilité à la dégradation

thermique. En conclusion sur la comparaison entre NFC et FO, nous pouvons supposer que de telles différences peuvent être dues à l'homogénéité et la pureté des NFC par rapport aux FO.

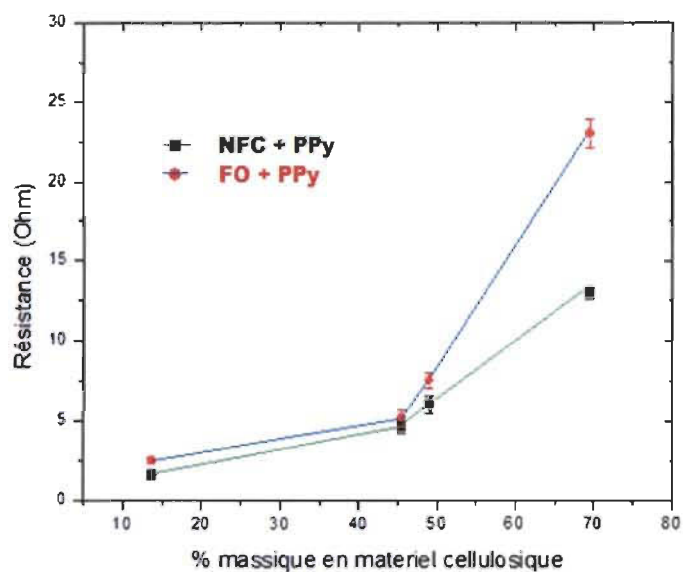


Figure 4.47 Influence du renfort (nature et proportion) sur la résistance du composite

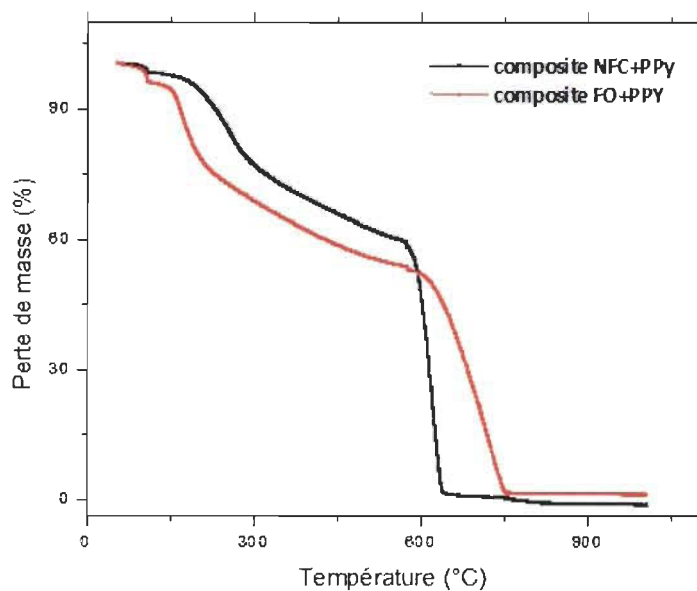


Figure 4.48 Comparaison entre NFC et FO (renfort) sur la stabilité thermique du composite

Chapitre 5 - Conclusions

L'objectif de ce travail était l'élaboration d'un composite conducteur à base de polypyrrole et des nanofibres de cellulose ou de fibres oxydées. Le procédé fait appel à la modification de la cellulose Kraft blanchie par une réaction d'oxydation sélective suivie d'une polymérisation par voie chimique du pyrrole sur le matériel cellulosique.

La première partie de ce travail a consisté à produire des fibres de cellulose oxydées en utilisant le système d'oxydation NaOCl/NaBr/TEMPO. Cette modification des fibres consiste à convertir les groupements hydroxyles primaires de la cellulose en groupements carboxylates afin de créer un phénomène de répulsion de charges pour faciliter la séparation des microfibrilles oxydées. Un simple traitement mécanique nous permet de séparer les fibres oxydées (FO). Suite à ce traitement chimique, un traitement mécanique plus sévère des fibres oxydées suivis d'une centrifugation puis d'une lyophilisation de la suspension nous a permis de récupérer les nanofibres de cellulose (NFC) qui serviront de renfort dans le composite.

En parallèle, nous avons optimisé les conditions de synthèse du polypyrrole avec une solution oxydante de FeCl_3 afin de l'adapter par la suite à notre suspension de nanofibres de cellulose.

Suite à l'optimisation de la synthèse du polypyrrole, nous avons regardé la fixation du polypyrrole sur les nanofibres afin de produire notre composite conducteur. Nous avons déterminés les meilleurs paramètres (température, quantité de renfort, quantité de matrice, temps de réaction) pour obtenir un composite avec les caractéristiques recherchées. Dans la littérature, des films obtenus à base de microfibrilles de cellulose (MFC) montraient une très faible flexibilité (seulement 5° d'inclinaison). Nos travaux avec les nanofibres nous ont permis d'obtenir une inclinaison supérieure à 90° , tout en gardant d'excellentes propriétés électriques.

Au regard de ces résultats, nous avons regardé le taux de greffage du polypyrrole en fonction de son effet plastifiant sur les nanofibres. Pour améliorer la flexibilité du film, nous avons étudié l'incorporation dans notre milieu réactionnel un agent de couplage

(PVA, glycérol, borax). L'ajout d'une faible quantité de PVA lors de la synthèse du composite, permet une inclinaison de 160° à 180° du film. Notre étude vise à produire un film flexible tout en n'altérant pas le caractère électrique de celui-ci car nous cherchons à synthétiser avant tout un film conducteur.

Par ailleurs, la caractérisation de ces films montre que la présence des groupements carboxylates sur les nanofibres de cellulose favorise les interactions avec le polypyrrole. De plus il a pu être démontré par les analyses thermogravimétriques (TGA) que le polypyrrole améliorerait la résistance à la température du composite par rapport au NFC pur.

Dans la dernière partie, compte tenu que l'obtention des nanofibres de cellulose s'effectue à l'échelle de laboratoire nous avons élargi notre étude à la fibre oxydée (FO). Cette fibre oxydée étant la première étape dans la production de nanofibres de cellulose, elles sont également très fortement fonctionnalisées en groupements carboxyles, ce qui les différencie des nanofibres est leur dimension. Les résultats nous montrent que les fibres oxydées ne sont pas des composites conducteurs aussi efficaces que lorsque l'on utilise des nanofibres de cellulose comme renfort.

5.1 Recommandations

De nombreux aspects restent à clarifier concernant les mécanismes de fixation du polypyrrole, de la dispersion de la suspension fibreuse dans le milieu réactionnel et le changement d'échelle lié aux dimensions des deux substrats étudiés.

Il serait également intéressant d'effectuer une série d'essais pour évaluer l'impact du composite sur l'environnement, tant par son élaboration que par sa dégradation. Des études également peuvent être menées pour évaluer le coût d'une mise en place à l'échelle industrielle notamment la synthèse du polypyrrole à température ambiante.

Enfin de nouveaux agents de couplages pourraient être évalués pour améliorer les caractéristiques du composite.

D'un point de vue plus personnel, ce stage fût vraiment très enrichissant autant sur le plan du travail que sur le plan relationnel. Il s'agit d'un travail intéressant qui demande de la patience, de la rigueur et une grande curiosité pour pouvoir avancer.

Bibliographie

- 1 Cyberpresse, mai 2010. « L'industrie papetière rentable en 2011? » [En ligne]. Adresse URL : <http://lapresseaffaires.cyberpresse.ca/economie/energie-et-ressources/201005/27/01-4284314-lindustrie-papetiere-rentable-en-2011.php> (vu le 25/07/2011).
- 2 Adbon, N., 2008. « Quelle est la pollution que les matières plastiques engendrent ? » [En ligne]. Adresse URL : <http://www.explic.com/13557-pollution.htm> (vu le 25/07/2011).
- 3 Kitaoka, T., Isogai A. et Onabe F., 1999. "*Chemical modification of pulp fibers by TEMPO-mediated oxidation*". Nordic Pulp Paper Res. J. Vol. 15, no. 3, p. 177-182.
- 4 L'office québécois de la langue française. 2008. « Nanotechnologie. Le grand dictionnaire terminologique ». [En ligne]. Adresse URL : http://www.granddictionnaire.ca/btml/fra/r_motclef/index800_1.asp (vu le 7/05/2011)
- 5 Hubbe M.A., Rojas, O.J., Lucia, L.A. et Sain M., 2008. "*Cellulosic nanocomposites*". Bioresources Vol. 3, no. 3, p. 929-980.
- 6 McCrank, J., 2009. « Les applications de la nanotechnologie dans le secteur forestier ». Ressources naturelles Canada. [En ligne]. Adresse URL : http://dsp-psd.tpsgc.gc.ca/collection_2009/nrcan/Fo4-27-2009F.pdf
- 7 Agarwal, M., Lvov, Y. et Varahramyan, K., 2006. "*Conductive wood microfibres for smart paper through layer-by-layer nanocoating*". Nanotechnol. Vol. 17, no. 21, p. 5319-5325.
- 8 Leroux J., 2007. « Amélioration de la qualité de la pâte désencrée par l'oxydation au TEMPO ». Mémoire de maîtrise en sciences de l'environnement. Université du Québec à Trois-Rivières.

- 9 Roumani, M., 2004. « Modification chimique de surface de cristaux de cellulose : Oxydation au TEMPO et couplage des amines ». Thèse de doctorat en Chimie-Physique moléculaire et structurale. Université Joseph Fournier à Grenoble.
- 10 Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J., Vignon, M. et Isogai, A., 2006. *"Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose"*. Biomacromol. Vol. 7, no. 6, p. 1687-1691.
- 11 Ressources naturelles Canada., 2009. «Papiers de prochaine génération». [En ligne]. Adresse URL : http://foretsCanada.mcan.gc.ca/article/papiers_prochaine_generation.
- 12 Zhang, J., Elder, T.J., Pu, Y. et Ragauskas A.J., 2007. *"Facile synthesis of spherical nanoparticles"*. Carbohydr. Polymers. Vol. 69, p. 607-611.
- 13 Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y. et Isogai A., 2007. *"Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose"*. Biomacromol. Vol. 8, no. 8, p. 2485-2490.
- 14 Smook G., 2002. *"Handbook for pulp and paper technologists"*, 3rd edition, Angus Wilde Publications Inc.
- 15 American Forest and Paper Association. 2006. *"Forest Products Industry Technology Roadmap"*. p. 23-30.
- 16 Miller, M. L. et Paliwal, D. C., 1985. *"The effects of Lumen-Loading on Strength and Optical Properties of Paper"*. J. Pulp Paper Sci. Vol. 11, no. 3, p. 84-88.
- 17 Chakraborty, A., Sain, M. et Kortschot, M., 2005. *"Cellulose microfibrils : A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing"*. Holzforschung. Vol. 59, no. 1, p. 102-107.

- 18 Fahmy, T. Y.A. et Mobarak F., 2008. "*Nanocomposites from natural cellulose fibers filled with kaolin in presence of sucrose*". Carbohydr. Polymers. Vol. 72, no. 4, p. 751-755.
- 19 Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P. et Bohn, A., 2005. "*Cellulose : Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material*". Angew. Chem. Int. Ed. Vol. 44, no. 22, p. 3358-3393.
- 20 Kitaoka, T., Isogai A. et Onabe F., 1999. "*Chemical modification of pulp fibers by TEMPO-mediated oxidation*". Nordic Pulp Paper Res. J. Vol. 15, no. 3, p. 177-182.
- 21 Jonhson, R.K., Zink-Sharp, A., Rennecker, S.H. et Glasser W.G., 2009. "*A new bio-based nanocomposite: fibrillated TEMPO-oxidized celluloses in hydroxypropylcellulose Matrix*". Cellulose Vol. 16, no. 2, p. 227-238.
- 22 Le Roux, J., Daneault, C. et Chabot, B., 2006. "*Acidic Groups in TMP Oxidized Fibers by TEMPO to Improve Paper Strength Properties*". Pulp Paper Can. Vol. 107, no. 4, p. 39-41.
- 23 Law, K., Daneault, C. et Guimond, R., 2007. "*Enhancement of TMP long fibres*". J. Pulp Paper Sci. Vol. 33, no. 3, p. 138-142.
- 24 Saito, T. et Isogai, A., 2006. "*Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation*". Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects Vol. 289, no. 3, p. 219-225.
- 25 Rodrigue, J., 2008. « Oxydation de matériel lignocellulosique par le système NaOCl/NiO(OH) ». Mémoire de maîtrise en sciences des pâtes et papiers. Université du Québec à Trois-Rivières.

- 26 Bragd, P.L., Besemer, A.C. et van Bekkum, H., 2000. *"Bromide-free TEMPO-mediated oxidation of primary alcohol groups in starch and methyl α -D-glucopyranoside"*. Carbohydr. Res. Vol. 328, no. 3, p. 355-363.
- 27 Law, K., Daneault, C. et Guimond, R., 2008. *"TEMPO-mediated oxidation of sortwood thermomechanical pulp long fibres"*. Cellulose Chem. Technol. Vol. 32, no. 3, p.31-36.
- 28 Shibata, I. et Isogai, A., 2003. *"Nitroxide-mediated oxidation of cellulose using TEMPO derivatives: HPSEC and NMR analyses of the oxidized products"*. Cellulose Vol. 10, no. 4, p. 335-341.
- 29 Iwamoto, S., Nakagaito, A.N., Yano, N. et Nogi, M., 2005. *"Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers"*. Appl. Phys. A. Vol. 81, no. 6, p. 1109-1112.
- 30 Yano, H., Sugiyama, J., Nakagaito, A.N., Nogi, M., Matsuura, T., Hikita, M. et Handa, K., 2005. *"Optically transparent composites reinforced with network of bacterial nanofibers"*. Adv. Mater. Vol. 17, no. 2, p. 153-155.
- 31 Fukuzumi, H., Saito, T., Iwata, T., Kumamoto, Y. et Isogai, A., 2009. *"Transparent and High gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation"*. Biomacromol. Vol. 10, no. 1, p. 163-165.
- 32 Dong, S. et Roman, M., 2007. *"Fluorescently Labeled Cellulose nanocrystals for bioimaging applications"*. J. Amer. Chem. Soc. Vol. 129, no. 45, p. 13810-13811.
- 33 Dall'Olio, A., Dascola, Y., Varacca, V. et Bocchi, V., 1968. Compt. Rend. C267., 1968. p. 433.
- 34 Diaz, A. F. et Bargon, J., 1985. *"Electrochemical Synthesis of conducting polymers"*. Handbook of conducting polymers. ed. T. A. Skotheim, Marcel Dekker, N-Y, Vol. 1, p. 81.

- 35 Kazuyoschi, T., Tokushige, S. et Michio, T., 1989. "*Theoretical study of polymerization of pyrrole*". Synth. Met. Vol. 30, p. 271.
- 36 Brédas, J. L., Street, G. B., 1985. "*Polarons, Bipolarons and Solitons in conducting polymers*". Acc. Chem. Res. 18, p. 309-315.
- 37 Aldissi, M., 1989. "*Advances in inherently conducting polymers*". Makromol. Chem., Makromol. Symp. Vol. 24, p. 1-20.
- 38 Planche, M. F., 1994. « Etudes des mécanismes de vieillissement du polymère conducteur polypyrrole et améliorations possibles ». Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier à Grenoble, p. 11-15.
- 39 Armes, S. P., 1987. "*Optimum reaction conditions for the polymerization of pyrrole by iron(iii) chloride in aqueous solution*". Synth. Met. Vol. 20, p. 365.
- 40 Walker, J. A., Warren, L. F. et Witucki, E. F., 1987. "*Chemical preparation of electrically conducting polypyrrole*". Amer. Chem. Soc. Polymer preprints, Vol. 28, p. 256.
- 41 Rapi, S., Bocchi, V. et Gardini, G. P., 1988. "*Conducting polypyrrole by chemical synthesis in water*". Synth. Met. Vol. 24, p. 217.
- 42# Laith, A-M., Henry, D., Tranb, Wojtek, W., Richard, B., Kanerb, et Kourosh, K., 2010. "*Polypyrrole nanofiber surface acoustic wave gas sensors*". Sens. Actuator B-Chem. Vol. 134, p. 826-831.
- 43 Cucchi, I., Boschi, A., Arosio, C., Bertini, F. et Freddi, G., 2009. "*Bio-based conductive composites: Preparation and properties of polypyrrole (PPy)-coated silk fabrics*". Sens. Met. Vol. 159, p. 246-253.
- 44 Angellier, H., 2005. « Nanocristaux d'amidon de maïs cireux pour applications composites ». Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier à Grenoble, p. 39-40.

- 45 Planche, M. F., 1994. « Etudes des mécanismes de vieillissement du polymère conducteur polypyrrole et améliorations possibles ». Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier à Grenoble, p. 6.
- 46 Nyström, G., Mihranyan, A., Razaq, A., Lindström, T., Nyholm, L. et Strømme, M., 2010. *"A Nanocellulose Polypyrrole composite based on microfibrillated cellulose from wood"*. J. Phys. Chem. Vol. 114, p. 4178-4182.
- 47 Beneventi, D., Sabrine, A., Boufi, S., Chaussy, D. et Nortier, P., 2006. *"Polymerization of pyrrole on cellulose fibres using a FeCl₃ impregnation- pyrrole polymerization sequence"*. Cellulose Vol. 13, no. 6, p. 725-734.
- 48 Li, J., Xue-ren, Q., Chena, J., Dinga, C. et Xian-hui, A., 2010. *"Conductivity decay of cellulose-polypyrrole conductive paper composite prepared by in situ polymerization method"*. Carbohydrate Polymers Vol. 82, no. 2, p. 504-509.
- 49 Huang, J., Ichinose, I. et Kunitake, T., 2005. *"Nanocoating of natural cellulose fibers with conjugated polymer: hierarchical polypyrrole composite materials"*. Chem. Commun p. 1717-1719.
- 50 Suresha, K., Mahadevaa, Sungryul, Y. et Jaehwan, K., 2010. *"Flexible humidity and temperature sensor based on cellulose-polypyrrole nanocomposite"*. Capteurs et Actionneurs A: phys. Vol. 165, p. 194-199.
- 51 Mihranyan, A., Nyholm, L., Alfonso, E., Bennett, G. et Strømme, M., 2008. *"A Novel High Specific Surface Area Conducting Paper Material Composed of Polypyrrole and Cladophora Cellulose"*. J. Phys. Chem. Vol. 112, p. 12249-12255.
- 52 Olsson, H., Nyström, G., Strømme, M., Sjödin, M. et Nyholm, L., 2011. *"Cycling stability and self-protective properties of a paper-based polypyrrole energy storage device"*. Electrochemistry Communications.

- 53 Müller, D., Rambo, C.R., Recouvreux, D., Porto, L.M. et Barra, G.M.O., 2011. *"Chemical in situ polymerization of polypyrrole on bacterial cellulose nanofibers"*. Synthetic Metals Vol. 161, p. 106-111
- 54 Sasso, C., Zeno, E., Chaussy, D., Beneventi, D., Belgacem, N. et Petit-Conil, M., 2010. *"Highly conducting polypyrrole/cellulose nanocomposite films with enhanced mechanical properties"*. Matériaux et génie macromoléculaires Vol. 295, no. 10, p. 934-941.
- 55 Sasso, C., Zeno, E., Chaussy, D., Beneventi, D., Belgacem, N. et Petit-Conil, M., 2011. *"Carboxymethylcellulose: A conductivity enhancer and film-forming agent for processable polypyrrole from aqueous medium"*. Synthetic Metals Vol. 161, p. 397-403.
- 56 Yin, W., Liu, H., Yin, B., Yan, T. et Guo, T., 1998. *"Conducting composite films based on polypyrrole and crosslinked poly(methyl acrylate-co-hydroxyethyl acrylate)"*. European Polymer Journal Vol. 34, p. 779-782.
- 57 Dall'Acqua, L., Tonin, C., Peila, R., Ferrero, F. et Catellani, M., 2004. *"Performances and properties of intrinsic conductive cellulose-polypyrrole textiles"*. Synthetic Metals Vol. 146, no. 2, p. 213-221.
- 58 Dall'Acqua, L., Tonin, C., Varesano, A., Canetti, M. et Catellani, M., 2006. *"Vapour phase polymerisation of pyrrole on cellulose -based textile substrates"*. Synthetic Metals Vol. 156, p. 379-386.
- 59 Cucchi, I., Boschi, A., Arosio, C., Bertini, F., Freddi, G. et Catellani, M., 2009. *"Bio-based conductive composites: Preparation and properties of polypyrrole (PPy)-coated silk fabrics"*. Synthetic Metals Vol. 159, p. 246-253.
- 60 Katz, S., Beatson R.P. et Scallan A.M., 1984. *"The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps"*. Papperstidn. Vol. 87, no. 6, p. 48-53.

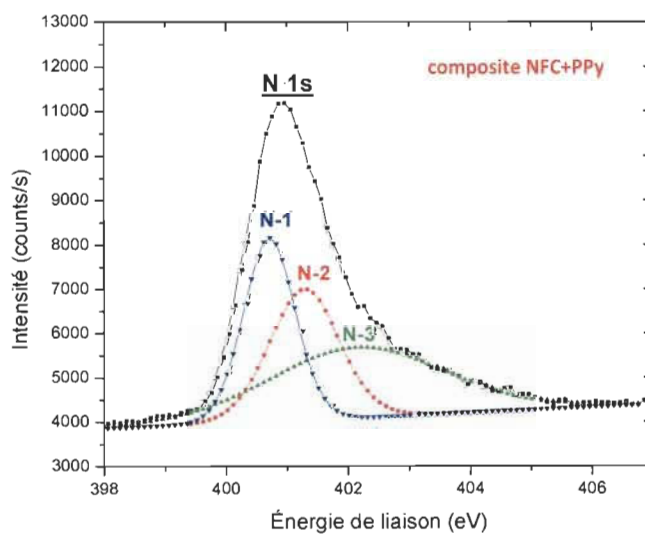
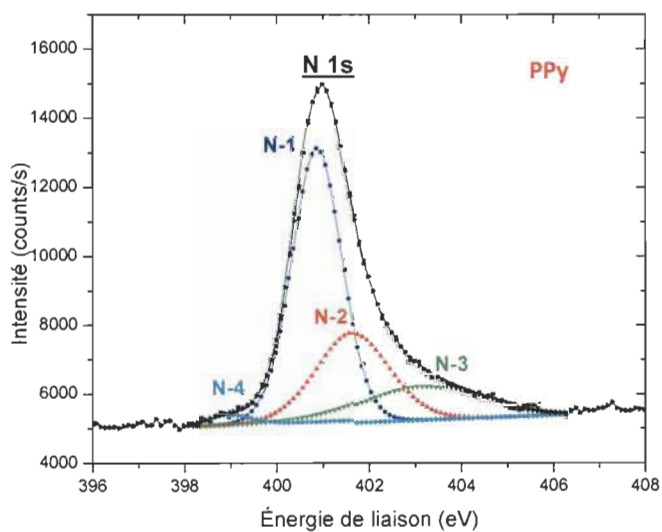
- 61 Angellier, H., 2005. « Nanocristaux d'amidon de maïs cireux pour applications composites ». Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier à Grenoble, p. 65.
- 62 Zhong-Yan, Q., Guo-Lin, T., Chin, F. et Zhou, J-C., 2011. *"Preparation of ultrasonic-assisted high carboxylate content cellulose nanocrystals by tempo oxidation"*. Bioresources Vol. 6, no. 2, p. 1136-1146.
- 63 Mishra, S., Thirrée, J., Manent, A-S., Chabot, B. et Daneault, C., 2011. *"Ultrasound-catalyzed Tempo-mediated oxidation of native cellulose for the production of nanocellulose: effect of process variables"*. Bioresources Vol. 6, no. 1, p. 121-143.
- 64 Iwamoto, S., Kai, W., Takuya, I. et Saito, T., 2010. *"Comparison study of tempo analogous compounds on oxidation efficiency of wood cellulose for preparation of cellulose nanofibrils"*. Polymer Degradation and Stability Vol. 95, no. 8, p. 1394-1398.
- 65 Varma, A.J. et Chavan, V.B., 1995. *"A study of crystallinity changes in oxidized celluloses"*. Polym. Degrad. Stabil. Vol. 49, no. 4, p. 245-250.
- 66 El-Sakhawy, M., 2000. *"Characterization of modified oxycellulose"*. J. Therm. Anal. Calorim. Vol. 63, no. 2, p.549-558.
- 67 Kumar, V. et Yang, T.R., 2002. *"HNO₃/H₃PO₄-NANO₂ mediated oxidation of cellulose - preparation and characterization of bioabsorbable oxidized celluloses in high yields and with different levels of oxidation"*. Carbohydr. Polym. Vol. 48, no. 4, p. 403-412.
- 68 Wang N, Ding, E.Y. et Cheng, R.S., 2007. *"Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups"*. Polymer. Vol. 48, no. 12, p. 3486-3493.

- 69 Jonhson, R.K., Zink-Sharp, A., Rennecker, S.H. et Glasser W.G., 2009. *"A new bio-based nanocomposite: fibrillated TEMPO-oxidized celluloses in hydroxypropylcellulose Matrix"*. Cellulose Vol. 16, no. 2, p. 227-238.
- 70 Myers, R. E., 1986. *"Chemical oxydative polymerization as a synthetic route to electrically conducting polypyrrole"*. J. Electron. Mater. Vol. 15, p. 61.
- 71 Madden, J.D., Cush, R.A., Kanigan, T.S., Brennan, C.J. et Hunter, I.W., 1999. *"Smart conducting polymer actuators: strain response of polypyrrole to redox agents in solution"*. Synthetic Metals Vol. 105, p. 61-64.
- 72 Masuda, H. et Asano, D.K., 2003. *"Preparation and properties of polypyrrole"*. Synthetic Metals Vol. 135-136, p. 43-44.
- 73 Zhang, L., Liu, P., Ju, L., Wang, L. et Zhao, S., 2010. *"Polypyrrole Nanocapsules via Interfacial Polymerization"*. Macromolecular Research. Vol. 18, no. 7, p. 648-652.
- 74 Yang, C. et Liu, P., 2009. *"Water-Dispersed Conductive Polypyrroles Doped with Lignosulfonate and the Weak Temperature Dependence of Electrical Conductivity"*. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 48, p. 9498-9503.
- 75 Ding, C., Qian, X., Yu, G. et An, X., 2010. *"Dopant effect and characterization of polypyrrole-cellulose composites prepared by in situ polymerization process"*. Cellulose Vol. 17, p. 1067-1077.
- 76 Joshi, A., 2011. *"Ammonia sensing properties of polypyrrole thin films at room temperature"*. Sensors and Actuators B Vol. 156, p. 938-942.
- 77 Malitesta, C., Losito, I., Sabbatini, L. et Zambonin, P.G., 1995. *"New findings on polypyrrole chemical structure by XPS coupled to chemical derivatization labeling"*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena Vol. 76, p. 629- 634.

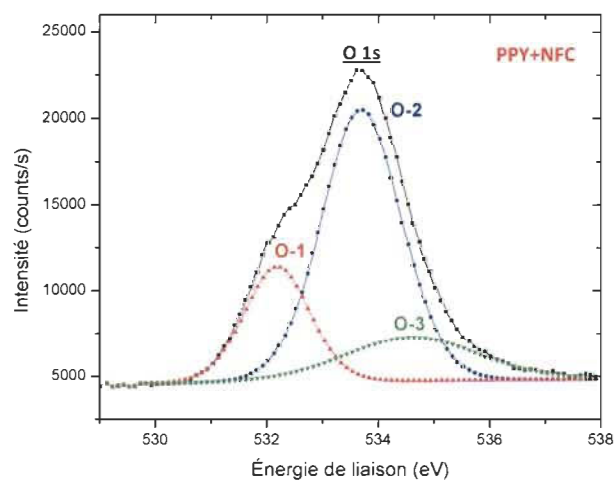
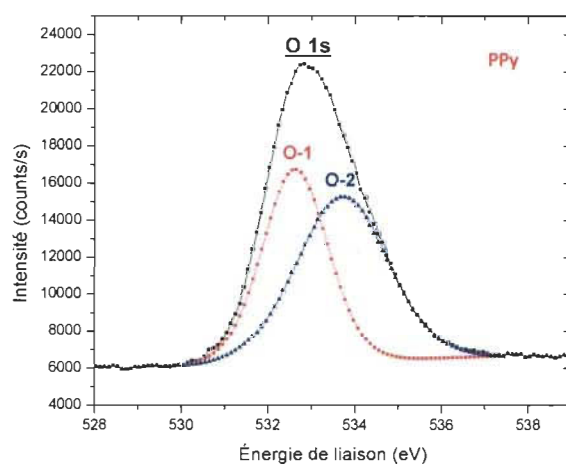
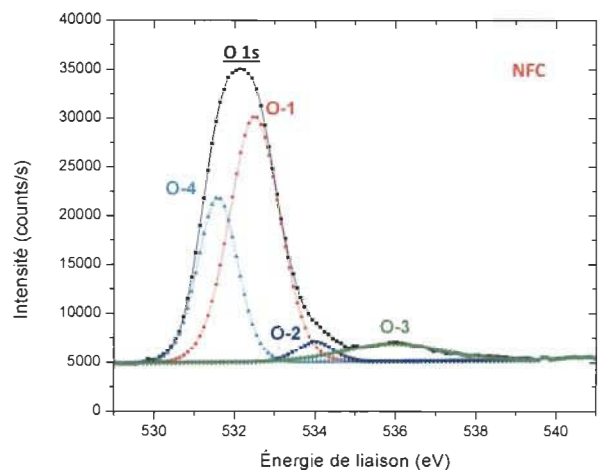
- 78 Tan, K.L. et Tan B.T.G., 1990. *"X-ray photoelectron spectroscopy studies of conductive polypyrrole complexes chemically synthesized with FeCl₃"*. Physical review Vol. 42, p.7563-7566.
- 79 Matuana, L.M., Balatinecz, J.J., Sodhi, R.N.S. et Park, C.B., 2001. *"Surface characterization of esterified cellulosic fiber by XPS and FTIR spectroscopy"*. Wood Science and Technology Vol. 35, p. 191-201.
- 80 Barazzouk, S. et Daneault, C., 2011. *"Spectroscopic characterization of oxidized nanocellulose grafted with fluorescent amino acids"*. Cellulose Vol. 18, p. 643-653.
- 81 Moreno, C., Castilla, M.V., Lopez, R. et Carrasco Marin, F. 2000., *"Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation"*. Carbon Vol. 38, no. 14, p. 1995.
- 82 Hu, W., Chen, S., Yang, Z. et Liu, L., 2011. *"Flexible Electrically Conductive Nanocomposite Membrane Based on Bacterial Cellulose and Polyaniline"*. J. Phys. Chem. B Vol. 115, p. 8453–8457.
- 83 Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., 1999. *"Adsorption by powders & porous solids"*. Academic Press.
- 84 Ducrot-Boisgontier, C., 2009. «Synthèse directe et par nanomoulage de carbones à nanoporosité contrôlée ». Thèse de doctorat, Université Haute Alsace à Mulhouse, p. 84.

Annexes

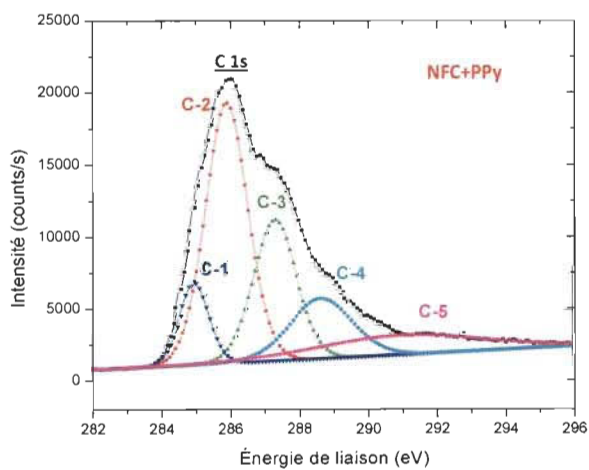
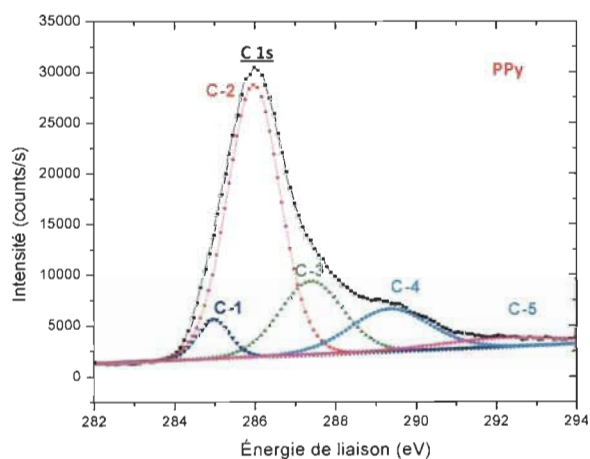
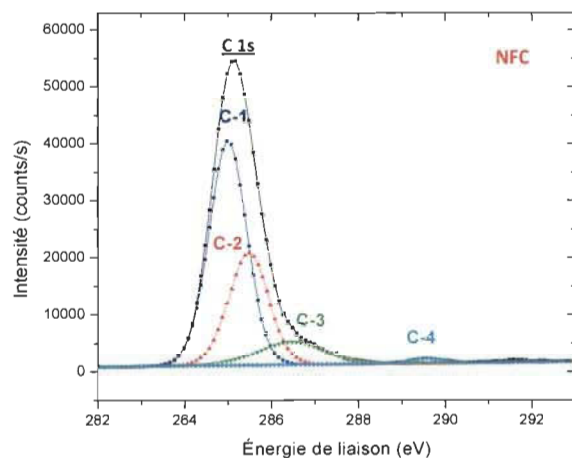
Annexe 1. Analyse XPS : Courbes de déconvolution des pics de l'azote dans le PPy et le composite



Annexe 2. Analyse XPS : Courbes de déconvolution des pics de l'oxygène dans les NFC, le PPy et le composite



Annexe 3. Analyse XPS : Courbes de déconvolution des pics du carbone dans les NFC, le PPy et le composite



Annexe 4. Image MEB du composite NFC-PPy

